

EP 99/6668

**PCT**

WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM

Internationales Büro

INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation ⁶ : C08K 5/17, C09D 5/02, C08F 2/44, C08L 57/04, D04H 1/64, C08F 220/18		A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 99/02591 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 21. Januar 1999 (21.01.99)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP98/04257 (22) Internationales Anmeldedatum: 8. Juli 1998 (08.07.98) (30) Prioritätsdaten: 197 29 161.9 8. Juli 1997 (08.07.97) DE		(81) Bestimmungsstaaten: AL, AU, BG, BR, BY, CA, CN, CZ, GE, HU, IL, JP, KR, KZ, LT, LV, MX, NO, NZ, PL, RO, RU, SG, SI, SK, TR, UA, US, eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).	
(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-67056 Ludwigshafen (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): RECK, Bernd [DE/DE]; Beim Bergtor 14, D-67269 Grünstadt (DE). DREHER, Stefan [DE/DE]; Am Herzel 48, D-67433 Neustadt (DE). BECKERLE, Wilhelm, Friedrich [DE/DE]; Beethovenstrasse 20 1/2, D-67240 Bobenheim-Roxheim (DE). WISTUBA, Eckehardt [DE/DE]; Im Obergarten 7, D-67098 Bad Dürkheim (DE). SEUFERT, Michael [DE/DE]; Wellstrasse 32, D-67098 Bad Dürkheim (DE). ROSER, Joachim [DE/DE]; Richard-Wagner-Strasse 65, D-68165 Mannheim (DE). TÜRK, Johannes [DE/DE]; Oberkreuzstrasse 19, D-67459 Böhl-Iggelheim (DE). (74) Anwälte: KINZEBACH, Werner usw.; Reitstötter, Kinzebach & Partner, Sternwartstrasse 4, D-81679 München (DE).		Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist; Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i>	
(54) Title: THERMOSETTING AQUEOUS COMPOSITIONS			
(54) Bezeichnung: THERMISCH HÄRTBARE, WÄSSRIGE ZUSAMMENSETZUNGEN			
(57) Abstract			
<p>Thermosetting aqueous compositions comprising a polymerizate component bearing carboxyl groups and optionally a hydroxylated amine, and the use thereof as binding agents for mouldings.</p>			
<p>(57) Zusammenfassung</p> <p>Die vorliegende Erfindung betrifft thermisch härtbare, wässrige Zusammensetzungen, die eine carboxylgruppenhaltige Polymerisatkomponente sowie ggf. ein hydroxylalkyliertes Amin enthalten und deren Verwendung als Bindemittel für Formkörper.</p> <p style="text-align: center;"><i>Bei gewünscht</i></p>			

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem
PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Maurenien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		
EE	Estland						

Thermisch härtbare, wässrige Zusammensetzungen

Beschreibung

5

Die vorliegende Erfindung betrifft thermisch härtbare, wässrige Zusammensetzungen, die eine carboxylgruppenhaltige Polymerisatkomponente sowie ein hydroxyalkyliertes Amin enthalten, und deren Verwendung als Bindemittel für Formkörper.

10

Die Verfestigung von flächenförmigen Fasergebilden, beispielsweise Faservliesen, Formköpfen wie Faserplatten oder Spanplatten, etc. erfolgt häufig auf chemischem Weg unter Verwendung eines polymeren Bindemittels. Zur Erhöhung der Festigkeit, insbesondere der Naß- und Wärmestandfestigkeit, werden vielfach Bindemittel eingesetzt, welche Formaldehyd abspaltende Vernetzer enthalten. Damit besteht aber die Gefahr von Formaldehydemissionen.

Zur Vermeidung von Formaldehydemissionen wurden bereits zahlreichen Alternativen zu den bisher bekannten Bindemitteln vorgeschlagen. So sind aus der US-A-4,076,917 Bindemittel bekannt, welche Carbonsäure- oder Carbonsäureanhydrid-haltige Polymerisate und β -Hydroxyalkylamide als Vernetzer enthalten. Das molare Verhältnis von Carboxylgruppen zu Hydroxylgruppen beträgt bevorzugt 25 1:1. Nachteilig ist die relativ aufwendige Herstellung der β -Hydroxyalkylamide.

Aus der EP-A-445 578 sind Platten aus feinteiligen Materialien, wie beispielsweise Glasfasern bekannt, in denen Mischungen aus 30 hochmolekularen Polycarbonsäuren und mehrwertigen Alkoholen, Alkanolaminen oder mehrwertigen Aminen als Bindemittel fungieren. Als hochmolekulare Polycarbonsäuren werden Polyacrylsäure, Copolymeren aus Methylmethacrylat/n-Butylacrylat/Methacrylsäure und aus Methylmethacrylat/Methacrylsäure beschrieben. Als mehrwertige 35 Alkohole bzw. Alkanolamine werden 2-Hydroxymethylbutan-1,4-diol, Trimethylolpropan, Glycerin, Poly(methylmethacrylat-co-hydroxypropylacrylat), Diethanolamin und Triethanolamin eingesetzt. Die Wasserfestigkeit der erhaltenen Platten ist jedoch nicht zufriedenstellend.

40

Aus der EP-A-583 086 sind formaldehydfreie, wässrige Bindemittel zur Herstellung von Faservliesen, insbesondere Glasfaservliesen, bekannt. Die Bindemittel enthalten eine Polycarbonsäure mit mindestens zwei Carbonsäuregruppen und gegebenenfalls auch Anhydridgruppen. Verwendung findet insbesondere Polyacrylsäure. Das Bindemittel enthält weiterhin ein Polyol, beispielsweise Glycerin, Bis-[N,N-Di(β -hydroxyethyl)adipamid, Pentaerythrit, Diethylengly-

kol, Ethylenglykol, Gluconsäure, β -D-Lactose, Sucrose, Polyvinyl-alkohol, Diisopropanolamin, 2-(2-Aminoethylamino)ethanol, Triethanolamin, Tris(hydroxymethylamino)methan und Diethanolamin. Diese Bindemittel benötigen einen phosphorhaltigen Reaktions-
5 beschleuniger, um ausreichende Festigkeiten der Glasfaservliese zu erreichen. Es wird darauf hingewiesen, dass auf die Anwesenheit eines derartigen Reaktionsbeschleunigers nur verzichtet werden kann, wenn ein hochreaktives Polyol eingesetzt wird. Als hochreaktive Polyole werden die β -Hydroxyalkylamide genannt.

10

Die EP-A-651 088 beschreibt entsprechende Bindemittel für Substrate aus Cellulosefaser. Diese Bindemittel enthalten zwingend einen phosphorhaltigen Reaktionsbeschleuniger.

15 Die EP-A-672 920 beschreibt formaldehydfreie Binde-, Imprägnier- oder Beschichtungsmittel, die ein Polymerisat, welches zu 2 bis 100 Gew.-% aus einer ethylenisch ungesättigten Säure oder einem Säureanhydrid als Comonomer aufgebaut ist und mindestens ein Polyol enthalten. Bei den Polyolen handelt es sich um substi-
20 tuierte Triazin-, Triazintrion-, Benzol- oder Cyclohexylderivate, wobei die Polyolreste sich stets in 1,3,5-Position der erwähnten Ringe befinden. Trotz einer hohen Trocknungstemperatur werden mit diesen Bindemitteln auf Glasfaservliesen nur geringe Naßreißfestigkeiten erzielt. Im Rahmen von Vergleichsversuchen wurden
25 auch aminhaltige Vernetzungsmittel und überwiegend linear aufgebaute Polyole getestet. Es wird darauf hingewiesen, dass aminhaltige Vernetzungsmittel flokkulierend wirken und dass die überwiegend linear aufgebauten Polyole zu schwächerer Vernetzung führen als die cyclischen Polyole.

30

Die DE-A-22 14 450 beschreibt ein Copolymerisat, das aus 80 bis 99 Gew.-% Ethylen und 1 bis 20 Gew.-% Maleinsäureanhydrid aufgebaut ist. Das Copolymerisat wird, zusammen mit einem Vernetzungsmittel, in Pulverform oder in Dispersion in einem wässrigen
35 Medium, zur Oberflächenbeschichtung verwendet. Als Vernetzungsmittel wird ein aminogruppenhaltiger Polyalkohol verwendet. Um eine Vernetzung zu bewirken, muß jedoch auf bis zu 300°C erhitzt werden.

40 Die EP-A-257 567 beschreibt eine Polymerzusammensetzung, die erhältlich ist durch Emulsionspolymerisation von ethylenisch ungesättigten Monomeren, wie Olefine, vinylaromatische Verbindungen, α,β -ethylenisch ungesättigte Carbonsäuren und deren Ester, ethylenisch ungesättigte Dicarbonsäureanhydride und Vinylhalogenide.
45 Während der Polymerisation wird ein in Wasser oder Alkali lösliches oder dispergierbares Harz mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von etwa 500 bis etwa 20000 zugegeben, um die Fließ-

eigenschaften der Polymerisatzzusammensetzung zu beeinflussen. Das Harz ist aus Olefinen, vinylaromatischen Verbindungen, α,β -ethylenisch ungesättigten Carbonsäuren und den Estern davon oder ethylenisch ungesättigten Dicarbonsäureanhydriden aufgebaut. Als 5 alkalisches Medium, in dem das erwähnte Harz löslich oder dispergierbar sein soll, wird Ammoniumhydroxid angegeben. Die Zusammensetzung ist zur Herstellung von formaldehydfreien Beschichtungen von Holzsubstraten brauchbar.

- 10 Die EP-A-576 128 beschreibt repulpierbare Klebstoffzusammensetzungen, die eine sährereiche Polymerkomponente und eine säurearme Polymerkomponente enthalten. Die säurearme Polymerkomponente basiert auf einem monomeren Gemisch von 40 bis 95% eines Alkylacrylats oder -methacrylats und 5 bis 60% einer ethylenisch ungesättigten Säure, wie Acrylsäure oder Methacrylsäure. Die säurearme Polymerkomponente basiert auf einem Monomergemisch aus 90 bis 100% eines Alkylacrylats oder Alkylmethacrylats und 0 bis 10% einer ethylenisch ungesättigten Säure. Die Herstellung der Zusammensetzung erfolgt durch wässrige Emulsionspolymerisation, wobei 15 die sährereiche Polymerkomponente in Anwesenheit der säurearmen Polymerkomponente oder umgekehrt polymerisiert wird. Der pH der Zusammensetzung wird durch Zugabe von Ammoniumhydroxid oder Natriumhydroxid auf den gewünschten Wert eingestellt. Die Zusammensetzung ist als druckempfindlicher Klebstoff, Laminationsklebstoff, Klebstoff für textile Gewebe, Fliesen und Verpackungen und als Holzleim brauchbar.

Die US-A-5,314,943 beschreibt eine niedrigviskose, rasch härtende, formaldehydfreie Bindemittelzusammensetzung für Textilmaterialien. Die Zusammensetzung umfaßt einen Latex, bei dem es sich um ein Copolymer auf Basis einer vinylaromatischen Verbindung und eines konjugierten Diens handelt, und ein wasserlösliches Copolymer, welches durch Copolymerisation eines Gemisches aus wenigstens einer ethylenisch ungesättigten Polycarbonsäure 30 und wenigstens einer olefinischen ungesättigten Monocarbonsäure erhalten wird. Der pH der Zusammensetzung wird Ammoniumhydroxid oder Natriumhydroxid auf 5 bis 9 eingestellt. Die Zusammensetzung wird als Bindemittel für Textilsubstrate eingesetzt.

- 40 Die US-A-4,868,016 beschreibt eine Zusammensetzung auf Basis von wenigstens einem thermoplastischen, in wässrigem alkalischem Medium unlöslichen Latexpolymer und wenigstens einem alkalilöslichen Polymer, das mit dem Latexpolymer nicht kompatibel ist. Das Latexpolymer ist ein in Wasser dispergiertes Polymer, das aus 45 Acrylsäure- oder Methacrylsäureestern, vinylaromatischen Verbindungen und Vinylestern aufgebaut sein kann und zusätzlich 0,5 bis 3 Gew.-% einer ethylenisch ungesättigten Carbonsäure einpolymeri-

siert enthält. Auch das alkalilösliche Polymer ist aus den genannten Monomeren aufgebaut, enthält jedoch 10 bis 60 Gew.-% einer ethylenisch ungesättigten Carbonsäure. Zur Einstellung des pH-Wertes auf > 7 kann die Zusammensetzung Ammoniak, Triethylamin, Ethylamin oder Dimethylhydroxyethylamin enthalten. Sie ist dazu brauchbar, Substrate mit einem Überzug zu versehen.

Es ist bekannt, dass stabile wässrige (Meth)acrylatdispersionen durch Emulsionspolymerisation in Anwesenheit von Schutzkolloiden nur dann erhalten werden, wenn wenigstens 50 % Vinylacetat, bezogen auf Gesamtmonomere, einpolymerisiert werden. Bei weniger als 50 % Vinylacetat erfolgt Agglomeration. Die US 4,670,505 beschreibt zur Lösung dieses Problems eine Polyacrylatdispersion, die durch Emulsionspolymerisation in Anwesenheit von 0,1 bis 5 Gew.-% wenigstens eines wasserlöslichen Aminoalkohols mit 2 bis 36 Kohlenstoffatomen und 0,04 bis 5 Gew.-%, jeweils bezogen auf Gesamtmonomere, eines Schutzkolloids hergestellt wird. Die erhaltenen Latices besitzen geringe Viskosität und verbessertes Pigmentbindevermögen und sind im wesentlichen stippenfrei und scherstabil.

Der vorliegenden Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, formaldehydfreie Bindemittel für Formkörper zur Verfügung zu stellen, die ein rasches Härten bei niedriger Temperatur erlauben und dem Substrat Wasserfestigkeit verleihen.

Diese Aufgabe wird gelöst durch thermisch härtbare Zusammensetzungen, enthaltend mindestens ein Polymerisat (A1), das 0 bis 5 Gew.-% einer α,β -ethylenisch ungesättigten Mono- oder Dicarbonsäure einpolymerisiert enthält, und das erhältlich ist durch radikalische Polymerisation in Gegenwart von

- a) wenigstens einem durch radikalische Polymerisation erhältlichen Polymerisat (A2), das 15 bis 100 Gew.-% einer α,β -ethylenisch ungesättigten Mono- oder Dicarbonsäure einpolymerisiert enthält, und
- b) wenigstens einem Amin, das mindestens eine lange Kette mit wenigstens sechs Kohlenstoffatomen umfasst,

wobei das Gewichtsverhältnis (auf Feststoffbasis) von Polymerisat (A1) zu Polymerisat (A2) im Bereich von 7:1 bis 1:7 und das Gewichtsverhältnis von Polymerisat (A2) zu Amin mit langer Kette im Bereich von 20:1 bis 2:1 liegt.

5

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung steht Alkyl vorzugsweise für geradkettige oder verzweigte C₁-C₁₈-Alkylreste, insbesondere C₁-C₁₂- und besonders bevorzugt C₁-C₆-Alkylreste, wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, i-Propyl, n-Butyl, sek.-Butyl, tert.-Butyl,
 5 n-Pentyl, n-Hexyl, 2-Ethylhexyl, n-Dodecyl oder n-Stearyl.

Hydroxyalkyl steht vorzugsweise für Hydroxy-C₁-C₆-alkyl und insbesondere für 2-Hydroxyethyl und 2- oder 3-Hydroxypropyl.

10 Cycloalkyl steht vorzugsweise für C₅-C₇-Cyclohexyl, insbesondere Cyclopentyl und Cyclohexyl.

Aryl steht vorzugsweise für Phenyl oder Naphthyl.

15 Polymerisat (A1):

Zur Herstellung des Polymerisates A1 können alle durch radikalische Polymerisation polymerisierbaren Monomeren eingesetzt werden. Im Allgemeinen ist das Polymerisat A1 aufgebaut aus:

20 60 bis 100 Gew.-Teilen, bezogen auf Gesamtgewicht der Monomere für das Polymerisat A1, wenigstens eines einpolymerisierbaren Monomers (Hauptmonomer),

0 bis 35 Gew.-Teile, vorzugsweise 0 bis 20 Gew.-Teile, wenigstens eines funktionellen Monomers (Comonomer) und

25 0 bis 5 Gew.-Teile, vorzugsweise 0 bis 3 Gew.-Teile, einer α,β-ungesättigten Mono- oder Dicarbonsäure, vorzugsweise 0 bis 3 Gew.-%.

Das Hauptmonomer ist vorzugsweise ausgewählt unter

30

- Estern aus vorzugsweise 3 bis 6 C-Atomen aufweisenden α,β-monoethylenisch ungesättigten Mono- oder Dicarbonsäuren, wie Acrylsäure, Methacrylsäure, Maleinsäure, Fumarsäure und Itaconsäure, mit im allgemeinen C₁-C₁₂-, vorzugweise C₁-C₈- und insbesondere C₁-C₄-Alkanolen.

Derartige Ester sind insbesondere Methyl-, Ethyl-, n-Butyl-, Isobutyl-, tert.-Butyl- und 2-Ethylhexylacrylat und -methacrylat;

40

- vinylaromatischen Verbindungen, wie Styrol, α-Methylstyrol, o-Chlorstyrol oder Vinyltoluole;
- Vinylestern von C₁-C₁₈-Mono- oder -Dicarbonsäuren, wie Vinylacetat, Vinylpropionat, Vinyl-n-butyrate, Vinylaurat und Vinylstearat;

- Butadien.

Besonders bevorzugte Hauptmonomere sind Methylmethacrylat, Methylacrylat, n-Butylmethacrylat, t-Butylmethacrylat, Ethylacrylat, n-Butylacrylat, 2-Ethylhexylacrylat, Styrol und Vinylacetat.

Geeignete Comonomere sind insbesondere:

- 10 - Lineare 1-Olefine, verzweigtkettige 1-Olefine oder cyclische Olefine, wie z.B. Ethen, Propen, Buten, Isobuten, Penten, Cyclopenten, Hexen, Cyclohexen, Octen, 2,4,4-Tri-methyl-1-penten gegebenenfalls in Mischung mit 2,4,4-Tri-methyl-2-penten, C₈-C₁₀-Olefin, 1-Dodecen, C₁₂-C₁₄-Olefin,
- 15 Octadecen, 1-Eicosen (C₂₀), C₂₀-C₂₄-Olefin; metallocenkatalytisch hergestellte Oligoolefine mit endständiger Doppelbindung, wie z.B. Oligopropen, Oligohexen und Oligooctadecen; durch kationische Polymerisation hergestellte Olefine mit hoherem α-Olefin-Anteil, wie z.B. Polyisobuten. Vorzugsweise ist jedoch kein Ethen oder kein lineares 1-Olefin in das Polymerisat einpolymerisiert.
- 20 - Acrylnitril, Methacrylnitril.
- 25 - Vinyl- und Allylalkylether mit 1 bis 40 Kohlenstoffatomen im Alkylrest, wobei der Alkylrest noch weitere Substituenten wie eine Hydroxylgruppe, eine Amino- oder Dialkylaminogruppe oder eine bzw. mehrere Alkoxyatgruppen tragen kann, wie z.B. Methylvinylether, Ethylvinylether, Propylvinylether, Iso-butylvinylether, 2-Ethylhexylvinylether, Vinylcyclohexylether, Vinyl-4-hydroxybutylether, Decylvinylether, Dodecyl-vinylether, Octadecylvinylether, 2-(Diethylamino)ethylvinylether, 2-(Di-n-butyl-amino)ethylvinylether, Methyldiglykolvinylether sowie die entsprechenden Allylether bzw. deren Mischungen.
- 35 - Acrylamide und alkylsubstituierte Acrylamide, wie z.B. Acrylamid, Methacrylamid, N-tert.-Butylacrylamid, N-Methyl-(meth)acrylamid.
- 40 - Sulfogruppenhaltige Monomere, wie z.B. Allylsulfonsäure, Methallylsulfonsäure, Styrolsulfonat, Vinylsulfonsäure, Allyloxybenzolsulfonsäure, 2-Acrylamido-2-methylpropansulfonsäure, deren entsprechende Alkali- oder Ammoniumsalze bzw. deren Mischungen sowie Sulfopropylacrylat, Sulfopropylmethacrylat.

- C₁- bis C₄-Hydroxyalkylester von C₃- bis C₆-Mono- oder Dicarbonsäuren (siehe oben), insbesondere der Acrylsäure, Methacrylsäure oder Maleinsäure, oder deren mit 2 bis 50 Mol Ethylenoxid, Propylenoxid, Butylenoxid oder Mischungen davon alkoxilierte Derivate, oder Ester von mit 2 bis 50 Mol Ethylenoxid, Propylenoxid, Butylenoxid oder Mischungen davon alkoxilierten C₁- bis C₁₈-Alkoholen mit den erwähnten Säuren (Monomere b₆), wie z.B. Hydroxyethyl-(meth)acrylat, Hydroxypropyl(meth) acrylat, Butandiol-1,4-monoacrylat, Ethyldiglykolacrylat, Methylpolyglykolacrylat (11 EO), (Meth)acrylsäureester von mit 3,5,7,10 oder 30 Mol Ethylenoxid umgesetztem C₁₃/C₁₅-Oxoalkohol bzw. deren Mischungen.
- Vinylphosphonsäure, Vinylphosphonsäuredimethylester u.a. phosphorhaltige Monomere.
- Alkylaminoalkyl(meth)acrylate oder Alkylaminoalkyl(meth)acrylamide oder deren Quaternisierungsprodukte, wie z.B. 2-(N,N-Dimethylamino)ethyl(meth)acrylat, 3-(N,N-Dimethyl-amino)-propyl(meth)acrylat, 2-(N,N,N-Trimethylammonium)ethyl (meth)acrylat-chlorid, 2-Dimethylaminoethyl(meth)acrylamid, 3-Dimethylaminopropyl(meth)acrylamid, 3-Triethylammoniumpropyl(meth)acrylamid-chlorid.
- 25 - Allylester von C₁- bis C₃₀-Monocarbonsäuren.
- N-Vinylverbindungen, wie N-Vinylformamid, N-Vinyl-N-methylformamid, N-Vinylpyrrolidon, N-Vinylimidazol, 1-Vinyl-2-methylimidazol, 1-Vinyl-2-methyl-imidazolin, N-Vinylcaprolactam, Vinylcarbazol, 2-Vinylpyridin, 4-Vinylpyridin.
- 30 - Diallyldimethylammoniumchlorid, Vinylidenchlorid, Vinylchlorid, Acrolein, Methacrolein.
- 35 - 1,3-Diketogruppen enthaltende Monomere wie z. B. Acetoacetoxyethyl(meth)acrylat oder Diacetonaacrylamid, harnstoffgruppenhaltige Monomere, wie Ureidoethyl(meth)acrylat, Acrylamidoglykolsäure, Methacrylamidoglykolatmethylether.
- 40 - Silylgruppen enthaltende Monomere wie z. B. Trimethoxysilylpropylmethacrylat.
- 45 - Glycidylgruppen enthaltende Monomere wie z. B. Glycidylmethacrylat.

Besonders bevorzugte Comonomere sind Hydroxyethylacrylat, Hydroxypropylacrylat, Hydroxybutylacrylat, Hydroxyethylmethacrylat. Ganz besonders bevorzugt sind Hydroxyethylacrylat und Hydroxyethylmethacrylat, insbesondere in Mengen von 2 bis 20 Gew.-%, bezogen auf Gesamtmonomere A1.

Bei den α,β -ethylenisch ungesättigten Mono- und Dicarbonsäuren handelt es sich insbesondere um solche mit 3 bis 6 Kohlenstoffatomen. Beispiele hierfür sind Acrylsäure, Methacrylsäure, 10 Crotonsäure, Fumarsäure, Maleinsäure, 2-Methylmaleinsäure oder Itaconsäure sowie Halbester von ethylenisch ungesättigten Dicarbonsäuren, wie Maleinsäuremonoalkylester von C₁-C₈-Alkanolen.

Die Polymerisate können nach üblichen Polymerisationsverfahren hergestellt werden. Für alle Polymerisationsmethoden werden die üblichen Apparaturen verwendet, z.B. Rührkessel, Rührkesselkaskaden, Autoklaven, Rohrreaktoren und Kneter.

Die Polymerisation wird vorzugsweise in Gegenwart von Radikale bildenden Verbindungen (Initiatoren) durchgeführt. Man benötigt von diesen Verbindungen vorzugsweise 0,05 bis 10, besonders bevorzugt 0,2 bis 5 Gew.-%, bezogen auf die bei der Polymerisation eingesetzten Monomeren.

25 Geeignete Polymerisationsinitiatoren sind beispielsweise Peroxide, Hydroperoxide, Peroxodisulfate, Percarbonate, Peroxoester, Wasserstoffperoxid und Azoverbindungen. Beispiele für Initiatoren, die wasserlöslich oder auch wasserunlöslich sein können, sind Wasserstoffperoxid, Dibenzoylperoxid, Dicyclohexylperoxydicarbonat, Dilauroylperoxid, Methylmethyleketonperoxid, Di-tert.-Butylperoxid, Acetylacetoneperoxid, tert.-Butylhydroperoxid, Cumolhydroperoxid, tert.-Butylperneodecanoat, tert.-Amylperpivalat, tert.-Butylperpivalat, tert.-Butylperneohexanoat, tert.-Butylper-2-ethylhexanoat, tert.-Butyl-perbenzoat, Lithium-, 35 Natrium-, Kalium- und Ammoniumperoxidisulfat, Azodiisobutyronitril, 2,2'-Azobis(2-amidinopropan)dihydrochlorid, 2-(Carbamoyl-azo)isobutyronitril und 4,4-Azobis(4-cyanovaleriansäure). Auch die bekannten Redox-Initiatorsysteme wie z. B. H₂O₂/Ascorbinsäure oder t-Butylhydroperoxid/Natriumhydroxymethansulfat, können als 40 Polymerisationsinitiatoren verwendet werden.

Die Initiatoren können allein oder in Mischung untereinander angewendet werden, z.B. Mischungen aus Wasserstoffperoxid und Natriumperoxidisulfat. Für die Polymerisation in wässrigem Medium 45 werden bevorzugt wasserlösliche Initiatoren eingesetzt.

Um Polymerisate mit niedrigem mittleren Molekulargewicht herzustellen, ist es oft zweckmäßig, die Copolymerisation in Gegenwart von Reglern durchzuführen. Hierfür können übliche Regler verwendet werden, wie beispielsweise organische SH-Gruppen enthaltende Verbindungen, wie 2-Mercaptoethanol, 2-Mercaptopropanol, Mercaptoessigsäure, tert.-Butylmercaptan, n-Octylmercaptan, n-Dodecylmercaptan und tert.-Dodecylmercaptan, Hydroxylammoniumsalze wie Hydroxylammoniumsulfat, Ameisensäure, Natriumbisulfit oder Isopropanol. Die Polymerisationsregler werden im allgemeinen 10 in Mengen von 0,05 bis 5 Gew.-%, bezogen auf die Monomere, eingesetzt.

Um höhermolekulare Copolymerisate herzustellen, ist es oft zweckmäßig, bei der Polymerisation in Gegenwart von Vernetzern zu arbeiten. Solche Vernetzer sind Verbindungen mit zwei oder mehreren ethylenisch ungesättigten Gruppen, wie beispielsweise Diacrylate oder Dimethacrylate von mindestens zweiwertigen gesättigten Alkoholen, wie z.B. Ethylenglykoldiacrylat, Ethylenglykoldimethacrylat, 1,2-Propylenglykoldiacrylat, 1,2-Propylenglykoldimethacrylat, Butandiol-1,4-diacrylat, Butandiol-1,4-dimethacrylat, Hexandioldiacrylat, Hexandioldimethacrylat, Neopentylglykoldiacrylat, Neopentylglykoldimethacrylat, 3-Methylpentandioldiacrylat und 3-Methylpentandioldimethacrylat. Auch die Acrylsäure- und Methacrylsäureester von Alkoholen mit mehr als 2 OH-Gruppen 25 können als Vernetzer eingesetzt werden, z.B. Trimethylolpropantriacrylat oder Trimethylolpropantrimethacrylat. Eine weitere Klasse von Vernetzern sind Diacrylate oder Dimethacrylate von Polyethylenglykolen oder Polypropylenglykolen mit Molekulargewichten von jeweils 200 bis 9 000.

30 Außer den Homopolymerisaten des Ethylenoxids bzw. Propylenoxids können auch Blockcopolymerisate aus Ethylenoxid und Propylenoxid oder Copolymerisate aus Ethylenoxid und Propylenoxid eingesetzt werden, die die Ethylenoxid- und Propylenoxid-Einheiten statisch verteilt enthalten. Auch die Oligomeren des Ethylenoxids bzw. Propylenoxids sind für die Herstellung der Vernetzer geeignet, z.B. Diethylenglykoldiacrylat, Diethylenglykoldimethacrylat, Triethylenglykoldiacrylat, Triethylenglykoldimethacrylat, Tetraethylenglykoldiacrylat und/oder Tetraethylenglykoldimethacrylat.

40 Als Vernetzer eignen sich weiterhin Vinylacrylat, Vinylmethacrylat, Vinylitaconat, Adipinsäuredivinylester, Butandioldivinylether, Trimethylolpropantrivinylether, Allylacrylat, Allylmethacrylat, Pentaerithrittriallylether, Triallylsaccharose, 45 Pentaallylsaccharose, Pentaallylsucrose, Methylenbis(meth)acrylamid, Divinylethylenharnstoff, Divinylpropylmethacrylate, Divinylbenzol, Divinyldioxan, Triallylcyanurat, Tetraallylsilan, Tetra-

vinylsilan und Bis- oder Polyacrylsiloxane (z.B. Tegomere® der Th. Goldschmidt AG). Die Vernetzer werden vorzugsweise in Mengen von 10 ppm bis 5 Gew.-%, bezogen auf die zu polymerisierenden Monomere, eingesetzt.

5

Die Herstellung des Polymerisats A1 erfolgt in der Regel in Wasser als Dispergiermedium. Es können jedoch auch mit Wasser mischbare organische Lösungsmittel, wie Alkohole und Ketone, beispielsweise Methanol, Ethanol, n-Propanol, Isopropanol, n-Butanol, Aceton oder Methylethyketon, bis zu einem Anteil von etwa 30 Vol.-% enthalten sein. Es entsteht eine stabile, feinteilige Polymerisatdispersion. Die Teilchengrößen können nach den für wässrige Emulsionspolymerisate üblichen Verfahren bestimmt werden. Zum Beispiel liegen die mittels quasielastischer Lichtstreuung bestimmten Teilchengrößen im Allgemeinen im Bereich von 30 bis 1500 nm, vorzugsweise 40 bis 500 nm. Die Teilchengrößenverteilung kann monomodal oder polymodal sein.

Bevorzugt wird die Herstellung des Polymerisates A1 nur mit dem sähreren Polymerisat A2 und dem langkettigen Amin als einzigen, die entstehenden Dispersionsteilchen stabilisierenden Agentien durchgeführt. Das Polymerisat A2 und das langkettige Amin bilden ein polymeres Ammoniumsalz, welches die Stabilisierung der entstehenden Polymerteilchen bzw. Polymertröpfchen bewirkt und so zu koagulatarmen und stabilen Polymerisatdispersionen führt.

Ohne das sährereiche Polymerisat A2 erhält man Polymerdispersionen, die eine unzureichende Wasserfestigkeit und eine geringe Wärmestandfestigkeit aufweisen. Weglassen des langkettigen Amins führt in vielen Fällen zu Koagulation des Polymerisationsansatzes.

Zusätzlich zu der Stabilisierung durch das Polymerisat A2 und das langkettige Amin können bei der Herstellung von A1 jedoch auch grenzflächenaktive Hilfsstoffe wie Emulgatoren oder Schutzkolloide zugesetzt werden.

Typischerweise verwendet man hierzu Emulgatoren oder Schutzkolloide. Es kommen anionische, nichtionische, kationische und amphotere Emulgatoren in Betracht. Bevorzugt sind anionische Emulgatoren, beispielsweise Alkylbenzolsulfonsäuren, sulfonierte Fettsäuren, Sulfosuccinate, Fettalkoholsulfate, Alkylphenolsulfate und Fettalkoholethersulfate. Als nichtionische Emulgatoren können beispielsweise Alkylphenoxyethoxylate, Primäralkoholethoxilate, Fettsäure-ethoxilate, Alkanolamidethoxilate, EO/PO-Blockcopolymeren und Alkylpolyglucoside verwendet werden. Als kationische bzw. amphotere Emulgatoren werden z.B. verwendet: quaternisierte

11

Aminoalkoxylate, Alkylbetaine, Alkylamidobetaine und Sulfobetaine.

Typische Schutzkolloide sind beispielsweise Cellulosederivate,
5 Polyethylenglykol, Polypropylenglykol, Copolymerisate aus Ethylenglykol und Propylenglykol, Polyvinylacetat, Polyvinylalkohol, Polyvinylether, Stärke und Stärkederivate, Dextran, Polyvinylpyrrolidon, Polyvinylpyridin, Polyethylenimin, Polyvinylimidazol, Polyvinylsuccinimid, Polyvinyl-2-methylsuccinimid,
10 Polyvinyl-1,3-oxazolidon-2 und Polyvinyl-2-methylimidazolin.

Die Emulgatoren oder Schutzkolloide werden üblicherweise in Konzentrationen von weniger als 5 Gew.-%, bezogen auf die Monomere, eingesetzt. Vorzugsweise arbeitet man ohne Emulgatoren
15 oder Schutzkolloide.

Die Monomere können vor oder während der Polymerisation ganz oder teilweise durch übliche, anorganische oder organische Basen neutralisiert werden. Geeignete Basen sind z.B. Alkali- oder
20 Erdalkaliverbindungen, wie Natrium-, Kalium- oder Calciumhydroxid, Natriumcarbonat, Ammoniak und primäre, sekundäre oder tertiäre Amine, wie Di- oder Triethanolamin.

Besonders bevorzugt wird vor und während der Polymerisation nicht
25 neutralisiert. Bevorzugt wird auch nach der Polymerisation kein Neutralisierungsmittel, abgesehen von dem gegebenenfalls zugegebenen Alkanolamin, zugesetzt.

Die Durchführung der Polymerisation kann in üblicher Weise nach
30 einer Vielzahl von Varianten kontinuierlich oder diskontinuierlich erfolgen.

Bei Anwendung des beschriebenen Polymerisatverfahrens in Anwesenheit eines Polymerisats (A2) und des Amins mit langer Kette erhält man Polymerisate (A1) mit einem gewichtsmittleren Molekulargewicht von 1000 bis 5 000 000, vorzugsweise 5000 bis 2 000 000. Ein in einfacher Weise zugängliches Maß für das mittlere Molekulargewicht eines Polymerisates ist dessen K-Wert. Der K-Wert ist eine relative Viskositätszahl, die in Analogie zu DIN 53726 bestimmt wird. Er beinhaltet die Fließgeschwindigkeit des reinen Lösungsmittels relativ zur Fließgeschwindigkeit einer Lösung des Polymerisates A2 in diesem Lösungsmittel. Ein hoher K-Wert entspricht dabei einem hohen mittleren Molekulargewicht (vergl. Cellulosechemie, Vol. 13, 1932, S. 58-64 und Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, Vol. 23, S. 967-968). Die K-Werte liegen im allgemeinen im Bereich von 15 bis 150 (1 gew.-%ig in Dimethylformamid). Die Emulsionspolymerisation kann so durch-

12

geführt werden, dass der Feststoffvolumengehalt im Bereich von 20 bis 70 %, vorzugsweise 30 bis 60 % liegt.

Das Polymerisat (A2) ist zu 15 bis 100 Gew.-%, vorzugsweise 20 5 bis 100 Gew.-%, insbesondere 40 bis 100 Gew.-% und besonders bevorzugt 60 bis 100 Gew.-% aus mindestens einer α,β-ethylenisch ungesättigten Mono- oder Dicarbonsäure aufgebaut. Das Polymerisat kann auch teilweise oder vollständig in Form eines Salzes vorliegen, bevorzugt ist die saure Form. Vorzugsweise ist das Polymerisat, in der sauren Form >10g/l (bei 25 °C) in Wasser löslich.

Das gewichtsmittlere Molekulargewicht des Polymerisats (A2) ist größer als 500 und im allgemeinen kleiner als 5 Millionen. Die K-Werte der Polymerisate (nach H. Fikentscher, Cellulose-Chemie 15 13 (1932), S. 58-64, 71 und 74), die ein Maß für das Molekulargewicht darstellen, liegen im allgemeinen im Bereich von 10 bis 150 (gemessen in 1 gew.-%iger wässriger Lösung). Das Polymerisat weist im Mittel im allgemeinen mindestens 4 Carbonsäuregruppen oder davon abgeleitete Salzgruppen pro Polymerkette auf.

20

Brauchbare ethylenisch ungesättigte Carbonsäuren wurden bereits oben im Zusammenhang mit Polymerisat (A1) genannt. Besonders bevorzugt sind Maleinsäure enthaltende Polymerisate wie z. B. Copolymeren aus Maleinsäure und Acrylsäure. Die Polymerisate können 25 auch ausgehend von ethylenisch ungesättigten Mono- oder Dicarbonsäureanhydriden, gegebenenfalls im Gemisch mit den erwähnten Carbonsäuren, erhalten werden. Die Anhydridfunktionen werden unter den Polymerisationsbedingungen, beispielsweise bei der Lösungs- oder Emulsionspolymerisation im wässrigen Medium oder im Anschluß 30 an die Polymerisation durch Umsetzung mit einer Säure oder Base in Carbonsäuregruppen überführt. Brauchbare ethylenisch ungesättigte Carbonsäureanhydride sind insbesondere Maleinsäureanhydrid, Itaconsäureanhydrid, Acrylsäureanhydrid und Methacrylsäureanhydrid.

35

Neben den Mono- oder Dicarbonsäuren kann das Polymerisat (A2) noch 0 bis 85 Gew.-%, vorzugsweise 0 bis 80 Gew.-%, insbesondere 0 bis 60 Gew.-% und besonders bevorzugt 0 bis 40 Gew.-% mindestens eines weiteren Monomers einpolymerisiert enthalten. Brauchbare Monomere wurden bereits oben im Zusammenhang mit Polymerisat (A1) genannt. Bevorzugt sind Methylmethacrylat, n-Butylmethacrylat, t-Butylmethacrylat, Methylacrylat, Ethylacrylat, n-Butylacrylat, 2-Ethylhexylacrylat, Styrol, Acrylamid, Acrylnitril, Vinylacetat.

45

Die Durchführung der Polymerisation und Hilfsstoffe wurden bereits oben im Zusammenhang mit Polymerisat ((A1)) beschrieben.

13

Zusätzlich zu den oben im Zusammenhang mit Polymerisat (A1) genannten Polymerisationsverfahren können die Polymerisate (A2) auch durch Lösungspolymerisation erhalten werden.

5 Bei Anwendung der wässrigen radikalischen Lösungspolymerisation erhält man wasserlösliche Polymere und Copolymere A2, vorzugsweise ausgehend von 50 bis 100 Gew.-% der erwähnten Carbonsäuren, Carbonsäureanhydride, Halbester oder einer Mischung von zwei oder mehreren dieser Verbindungen. Ihr gewichtsmittleres Molekulargewicht liegt im allgemeinen im Bereich von 500 bis 1 000 000, vorzugsweise 2000 bis 200 000. Die K-Werte der Polymerisate liegen im allgemeinen im Bereich von 10 bis 150, vorzugsweise 12 bis 100 (gemessen in 1 gew.-%iger Lösung in Wasser). Der Feststoffgehalt liegt im allgemeinen im Bereich von 10 bis 80 Gew.-%, vorzugsweise 20 bis 65 Gew.-%. Die Polymerisation kann bei Temperaturen von 20 bis 300, vorzugsweise von 60 bis 200°C durchgeführt werden. Die Durchführung der Lösungspolymerisation erfolgt in üblicher Weise, z.B. wie in der EP-A-75 820 oder DE-A-36 20 149 beschrieben.

20

Das Polymerisat (A2) kann auch durch Propfung von Maleinsäure bzw. Maleinsäureanhydrid bzw. einer Maleinsäure oder Maleinsäureanhydrid enthaltenden Monomeremischung auf eine Propfgrundlage erhalten werden. Geeignete Propfgrundlagen sind beispielsweise 25 Monosaccharide, Oligosaccharide, modifizierte Polysaccharide und Alkylpolyglykolether. Solche Propfpolymerivate sind beispielsweise in DE-A-4 003 172 und EP-A-116 930 beschrieben.

Die Herstellung des Polymerisates A2 kann auch in einer zweistufigen Fahrweise unmittelbar vor der Herstellung des Polymerisates A1 im selben Reaktionsgefäß erfolgen.

Bei dem Amin mit langer Kette handelt es sich vorzugsweise um ein Amin der Formel

35



worin R^x für C₆-C₂₂-Alkyl, C₆-C₂₂-Alkenyl, Aryl-C₆-C₂₂-Alkyl oder Aryl-C₆-C₂₂-Alkenyl steht, wobei der Alkenylrest 1 bis 3 Doppelbindungen aufweisen kann,

RY und R^z, die gleich oder verschieden sein können, für H, -(CH₂CH₂O)_nH, wobei n für 1 bis 25 steht, oder C₅-C₇-Cycloalkyl stehen, das gegebenenfalls durch wenigstens eine Hydroxylgruppe substituiert ist, oder die für R^x angegebenen Bedeutungen besitzen 45 oder zusammen für einen 5- bis 7-gliedrigen Ring stehen, der

14

gegebenenfalls wenigstens ein weiteres Heteroatom aufweisen kann, das ausgewählt ist unter O, N und S.

Bevorzugte Reste R^x sind solche mit 8 bis 22 Kohlenstoffatomen.

5 Insbesondere ist das Amin mit langer Kette ausgewählt unter Verbindungen der obigen Formel, worin R^x für C₆-C₂₂-Alkyl oder C₆-C₂₂-Alkenyl (mit vorzugsweise 1 oder 2 Doppelbindungen) steht und R^y und R^z, die gleich oder verschieden sind, für H oder {CH₂CH₂O}_nH steht. n steht vorzugsweise für 1 bis 20, insbesondere
10 1 bis 10.

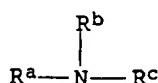
Geeignete langkettige Amine sind beispielsweise die von der Firma AKZO unter der Bezeichnung "Ethomeen" vertriebenen ethoxylierten Amine, wie z. B. Ethomeen C/15, ein Polyoxyethylen-(5)-cocoamin
15 oder Ethomeen S/12, ein Oleylbis(2-hydroxyethyl)amin oder Ethomeen T/25, ein Polyoxyethylen-(15)-tallowamin.

Derartige Produkte sind auch von anderen Herstellern verfügbar.
Als weitere Beispiele seien an dieser Stelle genannt Lutensol FA
20 12 von der Firma BASF, ein Polyoxyethylen-(12)-oleylamin oder Noramox 0.7 von der Firma Pierrefitte-Auby, ein Polyoxyethylen-(7)-oleylamin.

Bevorzugt sind ethoxylierte langkettige Mono- und Diamine. Für
25 die Herstellung der erfindungsgemäßen Zusammensetzungen können jedoch auch andere langkettige primäre, sekundäre oder tertiäre aliphatische Amine verwendet werden. Beispiele hierfür sind die von der Firma AKZO vertriebenen Produkte Armeen DMOD (Oleyldimethylamin), Armeen M2C (Dicocomethylamin), Armeen NCMD (N-Cocomorpholin), Armeen 2C (Dicocoamin) oder Armeen 12D (n-Dodecylamin).

Gewünschtenfalls kann die Zusammensetzung auch mindestens ein Alkanolamin mit wenigstens zwei Hydroxylgruppen enthalten. Die Zugebung des Alkanolamins bewirkt eine schnellere Härtung der erfundensgemäßen Zusammensetzungen bei gegebener Härtungstemperatur bzw. eine Aushärtung bei niedrigerer Temperatur bei vorgegebener Härtungszeit. Weiterhin verbessert die Zugabe eines Alkanolamins die Filmbildung der Zusammensetzung.

40 Als Alkanolamine sind solche der Formel geeignet:



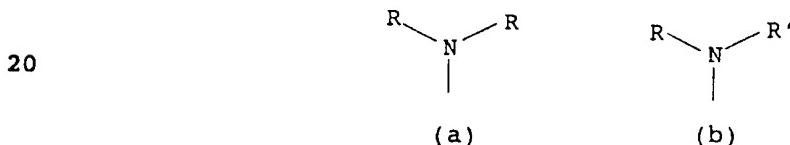
15

in der R^a für ein H-Atom, eine C₁-C₅-Alkylgruppe oder eine C₁-C₁₀-Hydroxyalkylgruppe steht und R^b und R^c für eine C₁-C₁₀-Hydroxyalkylgruppe stehen.

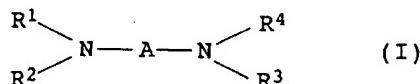
5 Besonders bevorzugt stehen R^b und R^c unabhängig voneinander für eine C₂-C₅-Hydroxyalkylgruppe und R^a für ein H-Atom, eine C₁-C₅-Alkylgruppe oder eine C₂-C₅-Hydroxyalkylgruppe.

Als Alkanolamine seien z.B. Diethanolamin, Triethanolamin, Diisopropanolamin, Triisopropanolamin, Methyldiethanolamin, Butyldiethanolamin und Methyldiisopropanolamin genannt. Besonders bevorzugt ist Triethanolamin.

Weiterhin geeignet sind Alkanolamine, die ausgewählt sind unter
15 wasserlöslichen, linearen oder verzweigten aliphatischen Verbin-
dungen, die pro Molekül wenigstens zwei funktionelle Aminogruppen
vom Typ (a) oder vom Typ (b)



worin R für Hydroxyalkyl steht und R' für Alkyl steht, enthalten.
25 Dabei handelt es sich vorzugsweise um mindestens eine Verbindung
der Formel I:

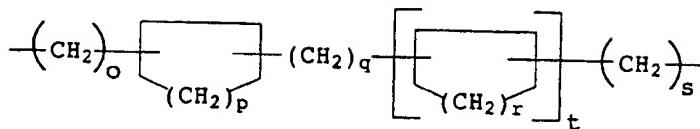


30

workin

A für C₂-C₁₈-Alkylen steht, das gegebenenfalls substituiert ist durch ein oder mehrere Gruppen, die unabhängig voneinander ausgewählt sind unter Alkyl, Hydroxalkyl, Cycloalkyl, OH und NR⁶R⁷, wobei R⁶ und R⁷ unabhängig voneinander für H, Hydroxalkyl oder Alkyl stehen,
und das gegebenenfalls unterbrochen ist durch ein oder mehrere Sauerstoffatome und/oder NR⁵-Gruppen, wobei R⁵ für H, Hydroxalkyl, (CH₂)_nNR⁶R⁷, wobei n für 2 bis 5 steht und R⁶ und R⁷ die oben angegebenen Bedeutungen besitzen, oder Alkyl, das seinerseits durch ein oder mehrere NR⁵-Gruppen, wobei R⁵ die oben angegebenen Bedeutungen besitzt, unterbrochen und/oder durch ein oder mehrere NR⁶R⁷-Gruppen substituiert ist, wobei R⁶ und R⁷ die oben angegebenen Bedeutungen besitzen, steht;
oder A für einen Rest der Formel steht:

16



5

worin

o, q und s unabhängig voneinander für 0 oder eine ganze Zahl von 1 bis 6 stehen,

10 p und r unabhängig voneinander für 1 oder 2 stehen und t für 0,1 oder 2 steht,

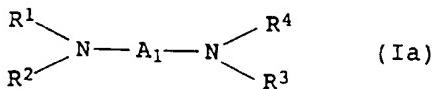
wobei die cycloaliphatischen Reste auch durch 1, 2 oder 3 Alkylreste substituiert sein können und

15 R¹, R² und R³ und R⁴ unabhängig voneinander für H, Hydroxyalkyl, Alkyl oder Cycloalkyl stehen, wobei die Verbindungen pro Molekül mindestens zwei, vorzugsweise mindestens drei Hydroxyalkylgruppen aufweisen.

Besonders bevorzugt sind:

20

(1) Verbindungen der Formel Ia



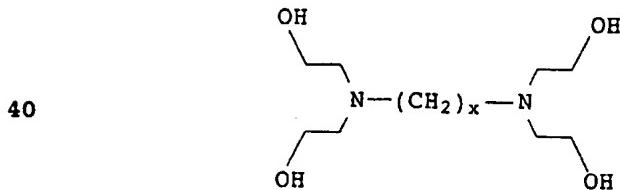
25

worin

A₁ für C₂-C₁₂-Alkylen steht, das gegebenenfalls durch mindestens eine Alkylgruppe und/oder mindestens eine

30 NR⁶R⁷-Gruppe substituiert ist, wobei R⁶ und R⁷ unabhängig voneinander für Alkyl oder Hydroxyalkyl stehen und R¹, R², R³ und R⁴ unabhängig voneinander für Hydroxyalkyl oder H stehen oder einer der Reste R¹ und R² und/oder einer der Reste R³ und R⁴ für Alkyl oder Cycloalkyl steht.

35 Besonders brauchbare Verbindungen dieses Typs sind die Verbindungen der folgenden Formeln:

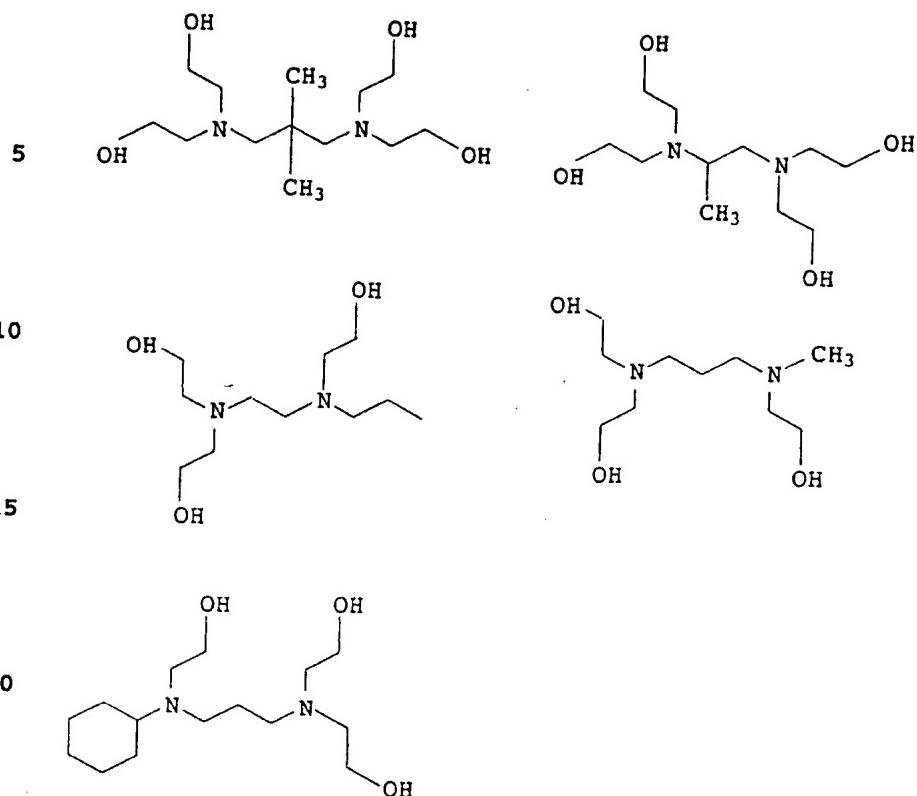


40

worin x für 2 bis 12, insbesondere 2, 3, 6, 8, 10 oder 12 steht,

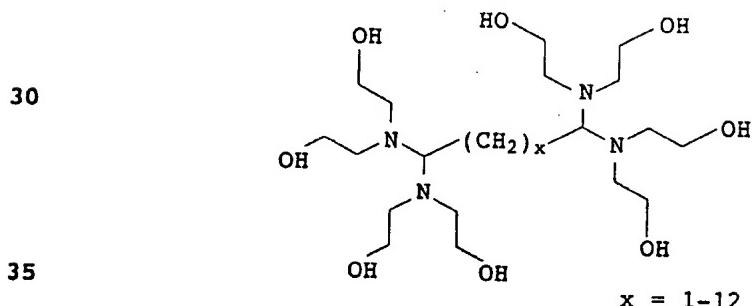
45

17

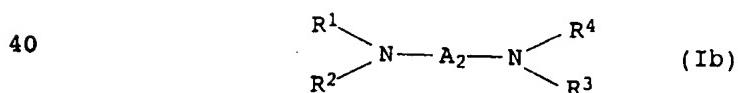


25

Verbindungen der Formel Ia sind auch die Aminale der Formel



(2) Verbindungen der Formel I b



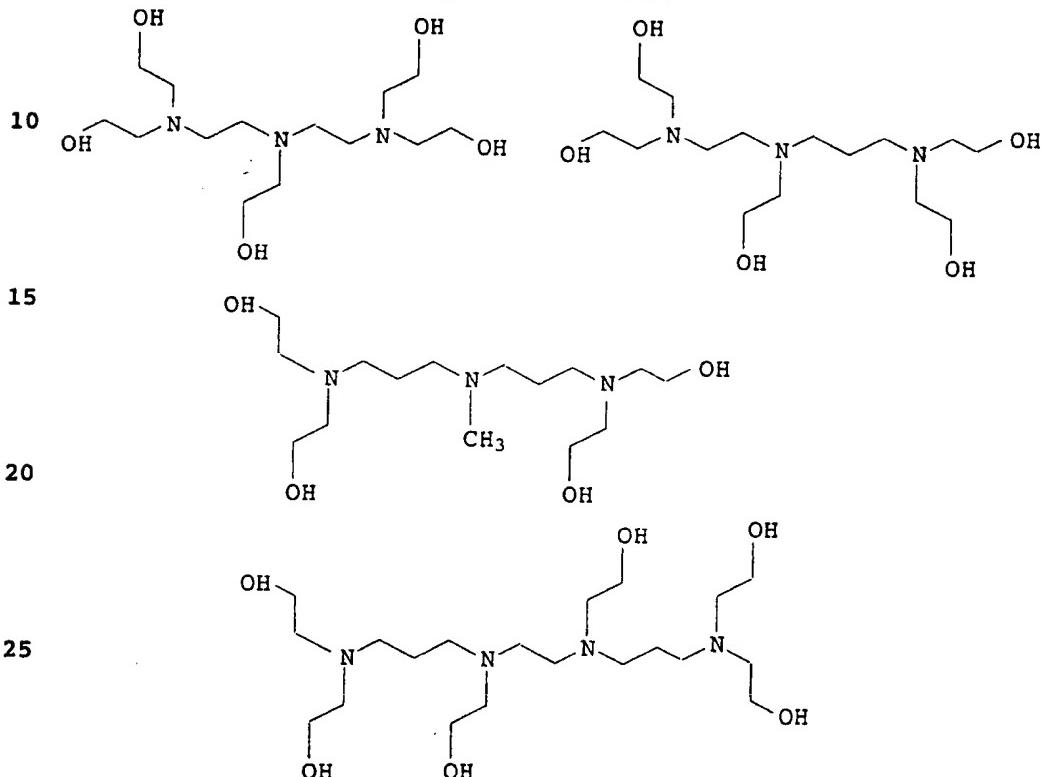
workin

45 A₂ für C₂-C₈-Alkylen steht, das durch mindestens eine NR⁵-Gruppe unterbrochen ist, wobei R⁵ (oder die Reste R⁵ unabhängig voneinander) für Hydroxyalkyl oder Alkyl steht (stehen) und

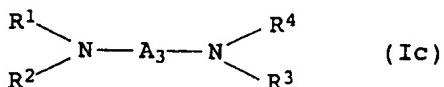
18

R¹, R², R³ und R⁴ unabhängig voneinander für Hydroxyalkyl oder H stehen.

Vorzugsweise ist der Rest A₂ durch ein oder zwei Gruppen NR⁵ unterbrochen. Besonders brauchbare Verbindungen dieses Typs sind die Verbindungen der folgenden Formeln:



30 (3) Verbindungen der Formel Ic:



35 worin

A₃ für C₂-C₈-Alkylen steht, das durch mindestens eine NR⁵-Gruppe unterbrochen ist, wobei R⁵ für H, Hydroxyalkyl oder CH₂CH₂NR⁶R⁷ steht,

40 R¹, R², R³ und R⁴ unabhängig voneinander für Alkyl stehen, das gegebenenfalls durch mindestens eine NR⁵-Gruppe unterbrochen und/oder durch mindestens eine NR⁶R⁷-Gruppe substituiert ist,

R⁵ für H, Hydroxyalkyl oder -R⁸NR⁶R⁷ steht und

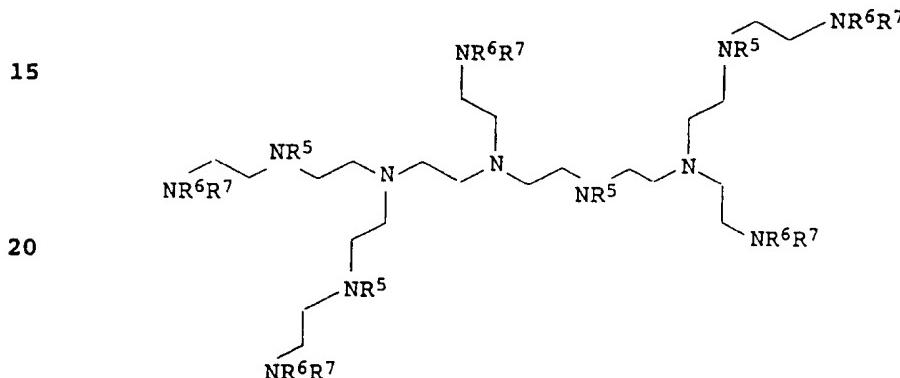
45 R⁶ und R⁷ unabhängig voneinander für H, Hydroxyalkyl oder -R⁸NR⁶R⁷ stehen,

R⁸ für einen Ethylen- oder Propylenrest steht,

19

wobei (durchschnittlich) wenigstens 30%, insbesondere > 60% und bevorzugt > 80% der (hydroxyalkylierbaren) N-Atome eine Hydroxyalkylgruppe tragen.

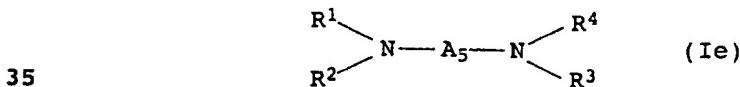
5 Vorzugsweise ist die C₂-C₈-Alkylengruppe durch mindestens zwei Gruppen NR⁵ unterbrochen. Besonders brauchbare Verbindungen dieses Typs sind Umsetzungsprodukte von Ethylenoxid mit Polyethyleniminen verschiedener Molekulargewichte mit mehreren Strukturelementen NR⁶R⁷ und NR⁵. Brauchbare Polyethylenimine sind solche, 10 deren gewichtsmittleres Molekulargewicht im Bereich von 400 bis 2 000 000 liegt. Die nachfolgende schematische Formel soll die Verbindung dieses Typs erläutern:



25 worin

R⁵ für H, Hydroxyethyl oder -R⁸NR⁶R⁷ steht und R⁶ und R⁷ für H, Hydroxyethyl oder -R⁸NR⁶R⁷ und R⁸ für (CH₂)₂ steht, wobei im Mittel > 40%, insbesondere > 60% und besonders bevorzugt > 80% der ethoxilierbaren NH-Funktionen des Polyethylenimins mit Ethylen- 30 oxid umgesetzt sind.

(4) Verbindungen der Formel Ie

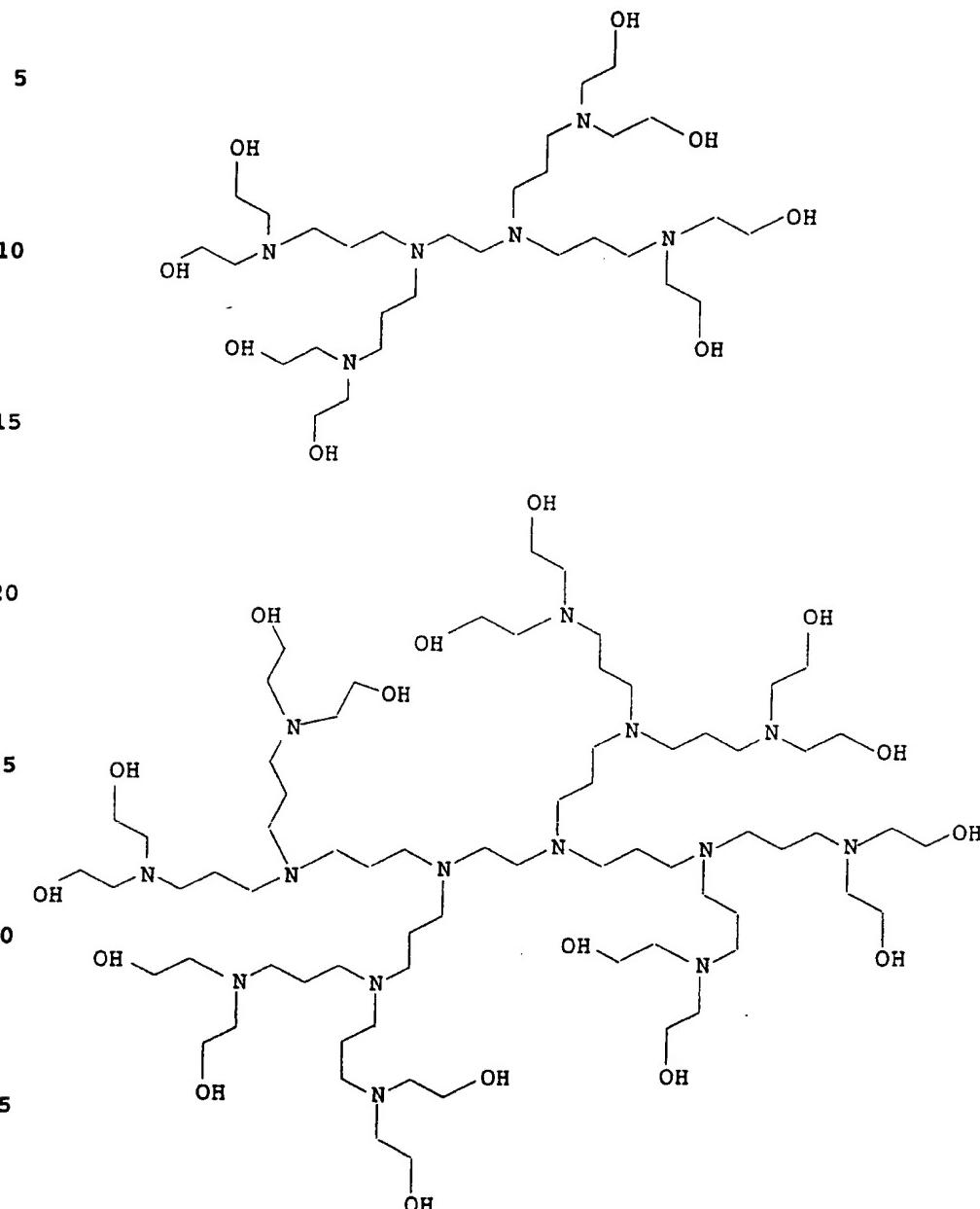


worin

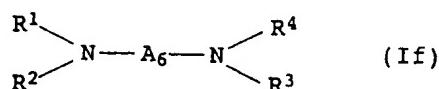
A₅ für C₆-C₁₈-Alkylen steht, das durch mindestens eine NR⁵-Gruppe unterbrochen ist, wobei R⁵ für (CH₂)_nNR⁶R⁷ oder 40 Alkyl steht, das gegebenenfalls durch wenigstens eine NR⁵-Gruppe, worin R⁵ für (CH₂)_nNR⁶R⁷ oder Alkyl steht, unterbrochen und/oder durch mindestens eine NR⁶R⁷-Gruppe substituiert ist,
n für 2 oder 3 steht und
45 R¹, R², R³, R⁴, R⁶ und R⁷ unabhängig voneinander für Hydroxy- alkyl oder H stehen.

20

Besonders brauchbare Verbindungen dieses Typs sind Polyamine der Formeln:



40 (5) Verbindungen der Formel If



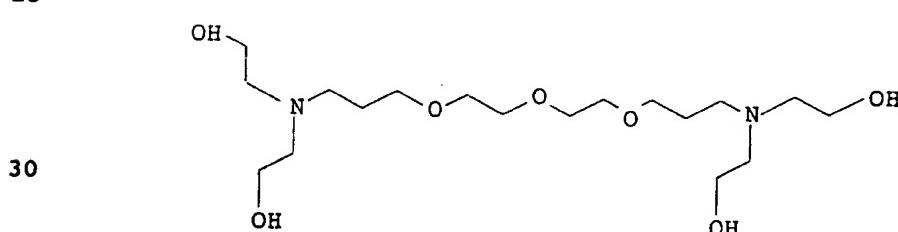
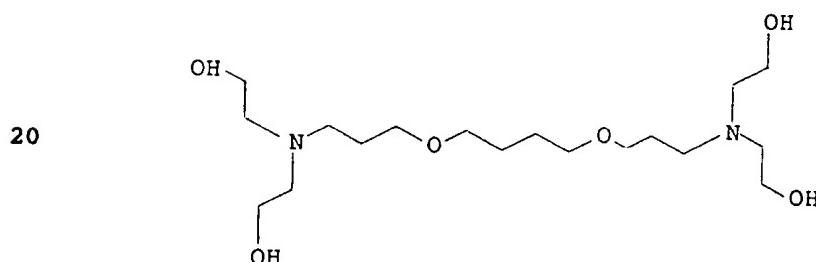
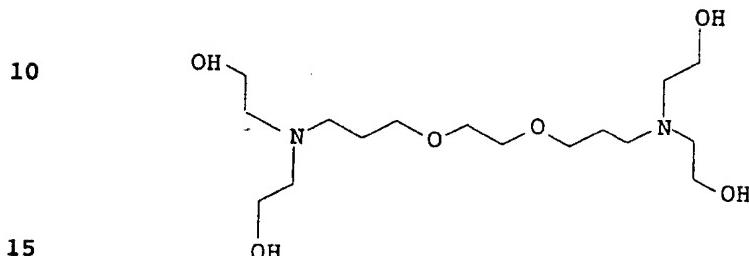
45 worin

A_6 für C₂-C₁₂-Alkylen steht, das durch mindestens ein Sauerstoffatom unterbrochen ist und

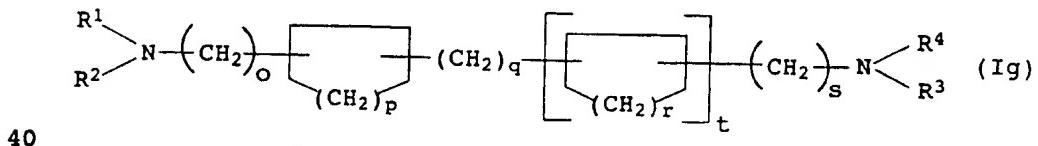
21

R^1 , R^2 , R^3 und R^4 unabhängig voneinander für Hydroxyalkyl oder H stehen.

Vorzugsweise ist die Alkylenkette durch 1, 2 oder 3 Sauerstoffatome unterbrochen. Besonders brauchbare Verbindungen dieses Typs sind die Verbindungen folgender Formeln:



(6) Verbindungen der Formel Ig,



worin

o , q und s unabhängig voneinander für 0 oder eine ganze Zahl im Bereich von 1 bis 6 stehen;

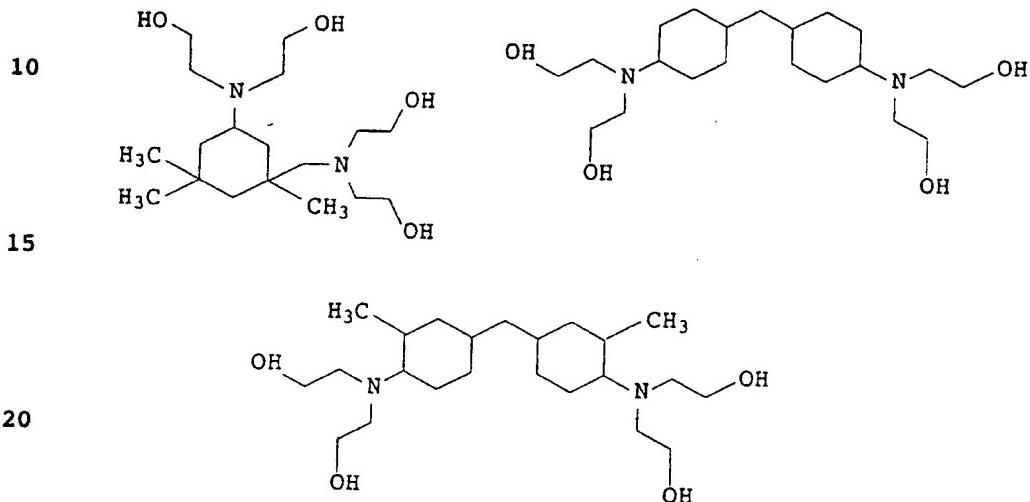
45 p und r unabhängig voneinander für 1 oder 2 stehen und t für 0, 1 oder 2 steht,

22

wobei die cycloaliphatischen Ringe auch durch 1, 2 oder 3 Alkylreste substituiert sein können, und R¹, R², R³ und R⁴ unabhängig voneinander für Hydroxyalkyl oder H stehen.

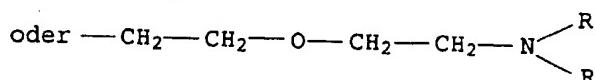
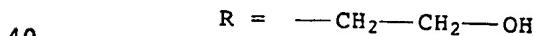
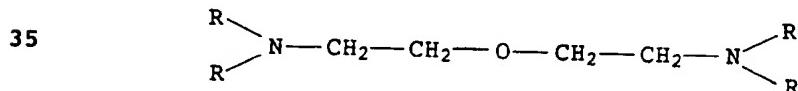
5

Besonders brauchbare Verbindungen dieses Typs sind



- (7) Polyalkanolamine, die erhältlich sind durch Kondensation von
 25 Di- oder Trialkanolaminen mit sich selbst oder untereinander,
 gegebenenfalls in Gegenwart von ein- bzw. mehrwertigen Alko-
 holen oder ein- bzw. mehrwertigen Aminen.

Ein Beispiel für derartige oligomere oder polymere Verbindungen
 30 ist das aus Triethanol hergestellte Kondensationsprodukt, das
 idealisiert durch folgende schematische Formel wiedergegeben
 wird:



Die Verbindungen der Formeln Ia, Ib (ausgenommen die erwähnten
 45 Aminale), Ic, Id, Ie, If und Ig können durch Umsetzung der ent-
 sprechenden Polyamine mit Alkylenoxiden hergestellt werden.

23

Die Umsetzung von Aminen mit Alkylenoxiden, insbesondere Ethylenoxid und Propylenoxid, zu den entsprechenden Alkanolaminen ist im Prinzip bekannt. Hierzu werden die Amine in Anwesenheit eines Protonendonors - im allgemeinen Wasser - mit den Alkylenoxiden, vorzugsweise bei Temperaturen zwischen 30 und 120°C, unter Normaldruck oder unter erhöhtem Druck, vorzugsweise bei 1 bis 5 bar, umgesetzt, indem pro zu oxalkylierender N-H-Funktion etwa ein Äquivalent des Alkylenoxids eingesetzt wird. Zur möglichst vollständigen Oxalkylierung kann ein geringer Überschuß an Alkylenoxid verwendet werden, vorzugsweise setzt man aber die stöchiometrische Menge oder sogar einen leichten Unterschluß des Alkylenoxids gegenüber den N-H-Funktionen ein. Die Oxalkylierung kann mit einem Alkylenoxid oder mit einem Gemisch von zwei oder mehreren Alkylenoxiden erfolgen. Wahlweise kann die Alkoxylierung mit zwei oder mehr Alkylenoxiden auch nacheinander erfolgen.

Außer Wasser kommen als Katalysatoren auch Alkohole oder Säuren in Frage, bevorzugt ist aber Wasser (zur Oxalkylierung von Aminen vgl. N.Schönfeld, Grenzflächenaktive Ethylenoxid-Addukte, 20 S. 29-33, Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft mbH, Stuttgart 1976 bzw. S.P. McManus et al., Synth. Comm. 3, 177 (1973)).

Die als Katalysator und/oder Lösemittel eingesetzte Wassermenge kann je nach Anforderung und Bedarf schwanken. Bei flüssigen, niedrigviskosen Aminen reichen Wassermengen zwischen 1 und 5 % aus, um die Reaktion zu katalysieren. Feste, hochviskose oder polymere Amine setzt man vorteilhaft in Wasser gelöst oder dispergiert um; die Wassermenge kann dann zwischen 10 und 90 % betragen.

Unter den beschriebenen Bedingungen für die Oxalkylierung in Gegenwart von Wasser werden im wesentlichen nur die -NH-Gruppen umgesetzt. Eine Oxalkylierung der entstehenden OH-Gruppen findet in der Regel nicht statt, so dass im wesentlichen eine Monoalkoxylierung der NH-Gruppen abläuft (d.h. pro mol NH wird maximal 1 mol Alkylenoxid addiert).

Der mittlere Alkoxylierungsgrad der aktiven NH-Gruppen ist bei Verbindungen mit weniger als 5 Stickstoffatomen pro Molekül vorzugsweise > 75%.

Als Ausgangspolyamine kann man beispielsweise verwenden α,ω -Oligomethylendiamine, wie 1,2-Ethylendiamin, 1,3-Propandi-amin, 1,6-Hexamethylendiamin, 1,8-Octamethylendiamin, 1,12-Dodecamethylendiamin, 2,2-Dimethyl-1,3-propandiamin, 1,2-Propandi-amin, 2-(Ethylamino)ethylamin, 2-(Methylamino)-propylamin, N-(2-Aminoethyl)-1,2-ethanediamin, N-(2-Aminoethyl)-1,3-propan-

diamin, N-(2-Aminoethyl)-N-methylpropanediamin, N,N-Bis-(3-Amino-propyl)-ethylendiamin, 4-Aminoethyl-1,8-octandiamin, 2-Butyl-2-ethyl-1,5-pentandiamin, 2,2,4-Trimethylhexamethylendiamin, 2-Methylpentamethylendiamin, 1,3-Diaminopentan, 3-Isopropylamino-5-propylamin, Triethylenetetramin oder Tetraethylenpentamin.

Oligo- und Poly-N-(β -hydroxyethyl)aminoverbindungen (Aminale) können auch durch Kondensation von aliphatischen Dialdehyden und Diethanolamin hergestellt werden.

10

Zu Poly-N-(β -hydroxyethyl)aminoverbindungen (8) gelangt man, wie beispielsweise in der US-A-4,505,839 und der DE-A-3 206 459 beschrieben, durch thermische Kondensation von Triethanolamin zu Poly(triethanolamin) oder durch thermische Kondensation von Alkanolaminen zu hydroxylgruppenhaltigen Polyethern. Die Kondensation der Alkanolamine kann auch, wie in DE-A-1 243 874 beschrieben, in Gegenwart ein- bzw. mehrwertiger primärer oder sekundärer Amine oder ein- bzw. mehrwertiger Alkohole erfolgen. Je nach Konditionsbedingungen kann das Molekulargewicht dieser Produkte und damit ihre Viskosität im breiten Rahmen variiert werden.

Die gewichtsmittleren Molekulargewichte dieser Polykondensate liegen üblicherweise zwischen 200 und 100 000.

25 Die Verbindungen der Formeln Ie können durch Alkoxylierung aus sogenannten Dendrimer-Polyaminen hergestellt werden, deren Synthese durch Michael-Addition von aliphatischen Diaminen an Acrylnitril und anschließende katalytische Hydrierung in der WO 93/14147 beschrieben ist. Ein Beispiel hierfür ist das
 30 hydrierte Addukt von 4 mol Acrylnitril und Ethylendiamin. Dieses Hexamin mit 4 primären Aminogruppen kann auf analoge Weise weiter umgesetzt werden zu dem N-14-Amin mit 8 primären Aminogruppen. Anstelle von Ethylendiamin können auch andere aliphatische Di- und Polyamine eingesetzt werden.

35

Auch Aminogruppen enthaltende Polymere, wie Polyethylenimin, lassen sich zu den Verbindungen der Formel Ic mit Ethylenoxid in wässriger Lösung zu brauchbaren Poly-N-(β -hydroxyethyl)aminoverbindungen umsetzen, wobei der Umsetzungsgrad der vorhandenen NH-Funktionen im allgemeinen > 40%, insbesondere > 60% und bevorzugt > 80% ist. Die Herstellung von Polyethylenimin ist allgemein bekannt. Polyethylenimine im Molekulargewichtsbereich M_w = 800 bis 2 000 000 sind beispielsweise von der Fa. BASF unter der Bezeichnung Lupasol® erhältlich. Polyethylenimine bestehen in der Regel aus verzweigten Polymerketten und enthalten daher primäre, sekundäre und tertiäre Aminogruppen. Deren Verhältnis liegt üblicherweise bei ca. 1:2:1. Bei sehr niedrigen Molekulargewichten sind

25

jedoch auch höhere Anteile primärer Aminogruppen möglich. Auch weitgehend lineare Polyethylenimine, die über spezielle Herstellverfahren zugänglich sind, sind für diese Anwendung geeignet.

5 Polymere Alkylenimine mit primären und/oder sekundären Aminogruppen, die nach Oxalkylierung in den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen verwendet werden können, sind beschrieben in "Encyclopedia of Polymer Science and Engineering", H. Mark (Editor), Revised Edition, Volume 1, S. 680-739, John Wiley & Sons Inc., New York, 10 1985;

Es ist auch möglich, Hydroxyalkyl-substituierte Polyalkylenimine durch Polymerisation von N-Hydroxyalkylazisidinen herzustellen.

15 Weiterhin können auch oxalkylierte Allylamin-Polymeren und -Co-polymeren in den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen verwendet werden.

Die Verbindungen der Formel If lassen sich ausgehende von Oxamiden, wie 4,7-Dioxadecan-1,10-diamin, 4,9-Dioxadecan-1,12-diamin, 4,11-Dioxatetradecan-1,14-diamin, 4,9-Dioxadodecan-1,12-diamin, 4,7,10-Trioxatridecane-1,13-diamin herstellen. Geeignete Ausgangsamine sind auch Polyoxyalkylenamine, die von der Fa. Huntsman unter der Bezeichnung Jeffamine® vertrieben werden. Beispiele 25 hierfür sind die Diamine, Jeffamine D-230, Jeffamine-D-400, Jeffamine D-2000, Jeffamine D-4000, Jeffamine ED-600, Jeffamine ED-900, Jeffamine ED-2001, Jeffamine EDR-148 sowie die Triamine Jeffamine T-403, Jeffamine T-3000 und Jeffamine T-5000.

30 Umsetzungsprodukte von aromatischen Polyaminen mit Alkylenoxid sind prinzipiell auch für die Verwendung in den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen geeignet.

Die Polymerivate (A1) und (A2) werden vorzugsweise in einem 35 Gewichtsverhältnis eingesetzt, das im Bereich von 5:1 bis 1:5 und besonders bevorzugt 3:1 bis 1:3, liegt (bezogen auf nichtflüchtige Anteile).

Das Gewichtsverhältnis von Polymerisat (A2) zu Amin mit langer 40 Kette liegt im Bereich von 20:1 bis 2:1 (bezogen auf nichtflüchtige Anteile), bevorzugt 10:1 bis 3:1.

Das Gewichtsverhältnis von Polymerisat (A2) zu Alkanolamin (wenn vorhanden) liegt vorzugsweise im Bereich von 100:1 bis 1:1, insbesondere 45 50:1 bis 2:1 und besonders bevorzugt 30:1 bis 2,5:1 (jeweils bezogen auf nichtflüchtige Anteile).

26

Besonders bevorzugt sind folgende Mengenverhältnisse:

- 40-60 Gew.-Teile Polymerisat (A1)
20-40 Gew.-Teile Polymerisat (A2)
5 6-10 Gew.-Teile Amin mit langer Kette, und gegebenenfalls
0-15 Gew.-Teile Alkanolamin.

Bevorzugt wird das Alkanolamin zu der erfindungsgemäßen Zusammensetzung nach der Herstellung zugegeben. Dabei kann das Alkanolamin in unverdünnter Form oder als wässrige Lösung zugegeben werden. Es ist jedoch auch möglich, die Herstellung der erfindungsgemäßen Zusammensetzung in Gegenwart eines Alkanolamins durchzuführen.

- 15 Der pH-Wert der erfindungsgemäßen Zusammensetzungen liegt im Bereich von 0 bis 9, bevorzugt 0,5 bis 6, besonders bevorzugt 1 bis 4. Niedrige pH-Werte begünstigen die thermische Aushärtung der Zusammensetzungen.
- 20 Die Viskosität der erfindungsgemäßen wässrigen Zusammensetzungen liegt bei einem Gehalt von aktiven Inhaltsstoffen von 40 Gew.-% im allgemeinen im Bereich von 10 bis 100 000 mPa.s, gemessen in einem Rotationsviskosimeter gemäß DIN 53019 bei 23°C und einer Schergeschwindigkeit von 250 sec⁻¹. Bevorzugt sind Viskositäten
25 von 20 bis 20000 mPa.s, besonders bevorzugt von 30 bis 5000 mPa.s.

Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen haben einen Gehalt an nichtflüchtigen Anteilen im Bereich von 20 bis 75 Gew.-%, bevorzugt 40 bis 70 Gew.-%.

Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen können einen Reaktionsbeschleuniger enthalten, vorzugsweise jedoch liegen sie ohne einen derartigen Reaktionsbeschleuniger vor. Geeignete Reaktionsbeschleuniger sind z.B. Alkalimetallhypophosphite, -phosphite, -polyphosphate, -dihydrogenphosphate, Polyphosphorsäure, Hypophosphorsäure, Phosphorsäure, Alkylphosphinsäure oder Oligomere bzw. Polymere dieser Salze und Säuren.

- 40 Weiterhin sind als Katalysatoren geeignet starke Säuren wie z.B. Schwefelsäure, p-Toluolsulfonsäure. Auch polymere Sulfonsäuren, wie z.B. Poly(acrylamido-2-methylpropansulfonsäure), Poly(vinylsulfonsäure), Poly(p-styrolsulfonsäure), Poly(sulfopropylmethacrylat) und polymere Phosphonsäuren wie z.B. Poly(vinylphosphonsäure) sowie davon abgeleitete Copolymeren mit den oben beschriebenen Comonomeren sind geeignet.

Es ist weiterhin möglich, die beschleunigend wirkenden Sulfonsäuren oder Phosphonsäuren in das säurehaltige Polymerisat (A2) einzubauen, indem man die entsprechenden Monomere wie z.B. Acrylamido-2-methylpropansulfonsäure, Vinylsulfonsäure, p-Styrolsulfonsäure, Sulfopropylmethacrylat oder Vinylphosphonsäure bei der Herstellung der polymeren Carbonsäuren als Comonomer verwendet.

Weiterhin als Katalysatoren geeignet sind Organotitanate und Organzirkonate wie z.B. Triethanoltitanat, Titanelat ETAM und 10 Tetrabutylzirkonat, die z.B. von der Fa. Hüls vertrieben werden.

Weiter können die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen übliche Zusätze je nach Anwendungszweck enthalten. Beispielsweise können sie Bakterizide oder Fungizide enthalten. Darüber hinaus können 15 sie Hydrophobierungsmittel zur Erhöhung der Wasserfestigkeit der behandelten Substrate enthalten. Geeignete Hydrophobierungsmittel sind übliche wässrige Paraffindispersionen oder Silicone. Weiter können die Zusammensetzungen Netzmittel, Verdickungsmittel, Plastifizierungsmittel, Retentionsmittel, Pigmente und Füllstoffe 20 enthalten.

Schließlich können die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen übliche Brandschutzmittel, wie z.B. Aluminiumsilikate, Aluminiumhydroxide, Borate und/oder Phosphate enthalten.

25 Häufig enthalten die Zusammensetzungen auch Kupplungsreagenzien, wie Alkoxy silane, beispielsweise 3-Aminopropyltriethoxysilan, lösliche oder emulgierbare Öle als Gleitmittel und Staubbinde mittel sowie Benetzungshilfsmittel.

30 Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen können auch in Abmischung mit anderen Bindemitteln, wie beispielsweise Harnstoff-Formaldehyd-Harzen, Melamin-Formaldehyd-Harzen oder Phenol-Formaldehyd-Harzen, sowie mit Epoxidharzen eingesetzt werden.

35 Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen sind formaldehydfrei. Formaldehydfrei bedeutet, dass die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen keine wesentlichen Mengen an Formaldehyd enthalten und auch bei Trocknung und/oder Härtung keine wesentlichen Mengen an 40 Formaldehyd freigesetzt werden. Im allgemeinen enthalten die Zusammensetzungen < 100 ppm Formaldehyd. Sie ermöglichen die Herstellung von Formkörpern mit kurzer Härtungszeit und verleihen den Formkörpern ausgezeichnete mechanische Eigenschaften.

45 Die erfindungsgemäßen thermisch härtbaren, formaldehydfreien Zusammensetzungen sind bei der Anwendung im wesentlichen unvernetzt und daher thermoplastisch. Wenn erforderlich, kann jedoch

ein geringer Grad an Vorvernetzung eingestellt werden, z. B. durch Verwendung von Monomeren mit zwei oder mehr polymerisierbaren Gruppen.

5 Beim Erhitzen verdampft das in der Zusammensetzung enthaltene Wasser und es kommt zur Härtung der Zusammensetzung. Diese Prozesse können nacheinander oder gleichzeitig ablaufen. Unter Härtung wird in diesem Zusammenhang die chemische Veränderung der Zusammensetzung verstanden, z.B. die Vernetzung durch Knüpfung 10 von kovalenten Bindungen zwischen den verschiedenen Bestandteilen der Zusammensetzungen, Bildung von ionischen Wechselwirkungen und Clustern, Bildung von Wasserstoffbrücken. Weiterhin können bei der Härtung auch physikalische Veränderungen im Bindemittel ablaufen, wie z.B. Phasenumwandlungen oder Phaseninversion.

15 Die Härtungstemperaturen liegen zwischen 75 und 250 °C, bevorzugt zwischen 90 und 200 °C, besonders bevorzugt zwischen 100 und 180 °C. Die Dauer und die Temperatur der Erwärmung beeinflussen den Aushärtungsgrad. Ein Vorteil der erfindungsgemäßen Zusammensetzungen ist, dass ihre Härtung bei vergleichsweise niedrigen Temperaturen erfolgen kann.

Die Aushärtung kann auch in zwei oder mehr Stufen erfolgen. So kann z.B. in einem ersten Schritt die Härtungstemperatur und 25 -zeit so gewählt werden, dass nur ein geringer Härtungsgrad erreicht wird und weitgehend vollständige Aushärtung in einem zweiten Schritt erfolgt. Dieser zweite Schritt kann räumlich und zeitlich getrennt vom ersten Schritt erfolgen. Dadurch wird beispielweise die Verwendung der erfindungsgemäßen Zusammensetzungen 30 zur Herstellung von mit Bindemittel imprägnierten Halbzeugen möglich, die an anderer Stelle verformt und ausgehärtet werden können.

Die Zusammensetzungen werden insbesondere als Bindemittel für die 35 Herstellung von Formkörpern aus Fasern, Schnitzeln oder Spänen verwendet. Dabei kann es sich um solche aus nachwachsenden Rohstoffen oder um synthetische oder natürliche Fasern, z.B. aus Kleiderabfällen handeln. Als nachwachsende Rohstoffe seien insbesondere Sisal, Jute, Flachs, Kokosfasern, Kenaf, Bananenfasern, 40 Hanf und Kork genannt. Besonders bevorzugt sind Holzfasern oder Holzspäne.

Die Formkörper haben bevorzugt eine Dichte von 0,2 bis 1,4 g/cm³ bei 23°C.

Als Formkörper kommen insbesondere Platten und Formteile mit unregelmäßiger Kontur in Betracht. Ihre Dicke beträgt im allgemeinen mindestens 1 mm, vorzugsweise mindestens 2 mm, ihre Oberfläche beträgt typischerweise 200 bis 200000 cm². In Betracht kommen 5 insbesondere Automobilinnenteile, z.B. Türinnenverkleidungen, Armaturenträger, Hutablagen.

Die Gewichtsmenge des verwendeten Bindemittels beträgt im allgemeinen 0,5 bis 40 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 30 Gew.-% (Bindemittel fest), bezogen auf das Substrat (Fasern, Schnitzel oder Späne).

Die Fasern, Schnitzel oder Späne können direkt mit dem Bindemittel beschichtet werden oder mit dem wässrigen Bindemittel vermischt werden. Die Viskosität des wässrigen Bindemittels wird vorzugsweise (insbesondere bei der Herstellung von Formkörpern aus Holzfasern oder Holzspänen) auf 10 bis 10 000, besonders bevorzugt auf 50 bis 5 000 und ganz besonders bevorzugt auf 100 bis 2500 mPa·s (DIN 53019, Rotationsviskosimeter bei 250 sec⁻¹) eingestellt.

Die Mischung aus Fasern, Schnitzeln und Spänen und dem Bindemittel kann z.B. bei Temperaturen von 10 bis 150°C vorgetrocknet werden und anschließend zu den Formkörpern, z.B. bei Temperaturen 25 von 50 bis 250°C, vorzugsweise 100 bis 240°C und besonders bevorzugt 120 bis 225°C und Drücken von im allgemeinen 2 bis 1000 bar, vorzugsweise 10 bis 750 bar, besonders bevorzugt 20 bis 500 bar zu den Formkörpern verpreßt werden.

- 30 Die Bindemittel eignen sich insbesondere zur Herstellung von Holzwerkstoffen wie Holzspanplatten und Holzfaserplatten (vgl. Ullmanns Encyclopädie der technischen Chemie, 4. Auflage 1976, Band 12, S. 709-727), die durch Verleimung von zerteiltem Holz, wie z.B. Holzspänen und Holzfasern, hergestellt werden können.
- 35 Die Wasserfestigkeit von Holzwerkstoffen kann erhöht werden, indem man dem Bindemittel eine handelsübliche wässrige Paraffindispersion oder andere Hydrophobierungsmittel zusetzt, bzw. diese Hydrophobierungsmittel vorab oder nachträglich den Fasern, Schnitzeln oder Spänen zusetzt.
- 40 Die Herstellung von Spanplatten ist allgemein bekannt und wird beispielsweise in H.J. Deppe, K. Ernst Taschenbuch der Spanplattentechnik, 2. Auflage, Verlag Leinfelden 1982, beschrieben.
- 45 Es werden bevorzugt Späne eingesetzt, deren mittlere Spangröße zwischen 0,1 und 4 mm, insbesondere 0,2 und 2 mm liegt, und die weniger als 6 Gew.-% Wasser enthalten. Es können jedoch auch

30

deutlich grobteilige Späne und solche mit höherem Feuchtigkeitsgehalt eingesetzt werden. Das Bindemittel wird möglichst gleichmäßig auf die Holzspäne aufgetragen, wobei das Gewichtsverhältnis Bindemittel fest:Holzspäne vorzugsweise 0,02:1 bis 5 0,3:1 beträgt. Eine gleichmäßige Verteilung lässt sich beispielsweise erreichen, indem man das Bindemittel in feinverteilter Form auf die Späne aufsprüht.

Die beleimten Holzspäne werden anschließend zu einer Schicht mit 10 möglichst gleichmäßiger Oberfläche ausgestreut, wobei sich die Dicke der Schicht nach der gewünschten Dicke der fertigen Spanplatte richtet. Die Streuschicht wird bei einer Temperatur von z.B. 100 bis 250°C, bevorzugt von 120 bis 225°C durch Anwendung von Drücken von üblicherweise 10 bis 750 bar zu einer Platte ver-15 preßt. Die benötigten Preßzeiten können in einem weiten Bereich variieren und liegen im allgemeinen zwischen 15 Sekunden bis 30 Minuten.

Die zur Herstellung von mitteldichten Holzfaserplatten (MDF) aus 20 den Bindemitteln benötigten Holzfasern geeigneter Qualität können aus rindenfreien Holzschnitzeln durch Zermahlung in Spezialmühlen oder sogenannten Refinern bei Temperaturen von ca. 180°C hergestellt werden.

25 Zur Beleimung werden die Holzfasern im allgemeinen mit einem Luftstrom aufgewirbelt und das Bindemittel in den so erzeugten Fasernstrom eingedüst ("Blow-Line" Verfahren). Das Verhältnis Holzfasern zu Bindemittel bezogen auf den Trockengehalt bzw. Feststoffgehalt beträgt üblicherweise 40:1 bis 2:1, bevorzugt 30 20:1 bis 4:1. Die beleimten Fasern werden in dem Fasernstrom bei Temperaturen von z.B. 130 bis 180°C getrocknet, zu einem Faservlies ausgestreut und bei Drücken von 10 bis 50 bar zu Platten oder Formkörpern verpreßt.

35 Die beleimten Holzfasern können auch, wie z.B. in der DE-OS 2 417 243 beschrieben, zu einer transportablen Fasermatte verarbeitet werden. Dieses Halbzeug kann dann in einem zweiten, zeitlich und räumlich getrennten Schritt zu Platten oder Formteilen, wie z.B. Türinnenverkleidungen von Kraftfahrzeugen weiter-40 verarbeitet werden.

Auch andere Naturfaserstoffe wie Sisal, Jute, Hanf, Flachs, Kokosfasern, Bananenfasern und andere Naturfasern können mit den Bindemitteln zu Platten und Formteile verarbeitet werden. Die Na-45 turfaserstoffe können auch in Mischungen mit Kunststofffasern, z.B. Polypropylen, Polyethylen, Polyester, Polyamide oder Polyacrylnitril verwendet werden. Diese Kunststofffasern können dabei

auch als Cobindemittel neben dem erfindungsgemäßen Bindemittel fungieren. Der Anteil der Kunststofffasern beträgt dabei bevorzugt weniger als 50 Gew.-%, insbesondere weniger als 30 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt weniger als 10 Gew.-%, bezogen auf alle 5 Späne, Schnitzel oder Fasern. Die Verarbeitung der Fasern kann nach dem bei den Holzfaserplatten praktizierten Verfahren erfolgen. Es können aber auch vorgeformte Naturfasermatten mit den erfindungsgemäßen Bindemitteln imprägniert werden, gegebenenfalls unter Zusatz eines Benetzungshilfsmittels. Die imprägnierten 10 Matten werden dann im bindemittelfeuchten oder vorgetrockneten Zustand z.B. bei Temperaturen zwischen 100 und 250°C und Drücken zwischen 10 und 100 bar zu Platten oder Formteilen verpreßt.

Bevorzugt haben die mit den erfindungsgemäßen Bindemitteln im- 15 prägnierten Substrate beim Verpressen einen Restfeuchtegehalt von 3-20 Gew.-%, bezogen auf das zu bindende Substrat.

Die erfindungsgemäß erhaltenen Formkörper haben eine geringe Wasseraufnahme, eine niedrige Dickenquellung nach Wasserlagerung, 20 eine gute Festigkeit und sind formaldehydfrei.

Außerdem kann man die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen als Bindemittel für Beschichtungs- und Imprägniermassen für Platten aus organischen und/oder anorganischen Fasern, nicht fasrigen 25 mineralischen Füllstoffen sowie Stärke und/oder wässrigen Polymeratdispersionen verwenden. Die Beschichtungs- und Imprägniermassen verleihen den Platten einen hohen Biegemodul. Die Herstellung derartiger Platten ist bekannt.

30 Derartige Platten werden üblicherweise als Schalldämmplatten eingesetzt. Die Dicke der Platten liegt üblicherweise im Bereich von etwa 5 bis 30 mm, bevorzugt im Bereich von 10 bis 25 mm. Die Kantenlänge der quadratischen oder rechteckigen Platten liegt üblicherweise im Bereich von 200 bis 2000 mm.

35 Ferner können die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen in der Beschichtungs- und Imprägnierungstechnologie übliche Hilfsstoffe enthalten. Beispiele hierfür sind feinteilige inerte Füllstoffe, wie Aluminiumsilikate, Quarz, gefällte oder pyrogene Kieselsäure, 40 Leicht- und Schwerspat, Talkum, Dolomit oder Calciumcarbonat; farbgebende Pigmente, wie Titanweiß, Zinkweiß, Eisenoxidschwarz etc., Schauminhibitoren, wie modifizierte Dimethylpolysiloxane, und Haftvermittler sowie Konservierungsmittel.

45 Die Komponenten der erfindungsgemäßen Zusammensetzung sind in der Beschichtungsmasse im allgemeinen in einer Menge von 1 bis 65 Gew.-% enthalten. Der Anteil der inerten Füllstoffe liegt im

32

allgemeinen bei 0 bis 85 Gew.-%, der Wasseranteil beträgt mindestens 10 Gew.-%.

Die Anwendung der Zusammensetzungen erfolgt in üblicher Weise
5 durch Auftragen auf ein Substrat, beispielsweise durch Sprühen,
Rollen, Gießen oder Imprägnieren. Die aufgetragenen Mengen, bezogen auf den Trockengehalt der Zusammensetzung, betragen im allgemeinen 2 bis 100 g/m².

10 Die einzusetzenden Mengen an Zusatzstoffen sind dem Fachmann bekannt und richten sich im Einzelfall nach den gewünschten Eigenschaften und dem Anwendungszweck.

Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen sind auch als Bindemittel
15 für Dämmstoffe aus anorganischen Fasern, wie Mineralfasern und Glasfasern brauchbar. Solche Dämmstoffe werden technisch durch Verspinnen von Schmelzen der entsprechenden mineralischen Rohstoffe hergestellt, siehe US-A-2,550,465, US-A-2,604,427, US-A-2,830,648, EP-A-354 913 und EP-A-567 480. Die Zusammensetzung wird dann auf die frisch hergestellten, noch heißen anorganischen Fasern aufgesprüht. Das Wasser verdampft dann weitgehend und die Zusammensetzung bleibt im wesentlichen unausgehärtet als Viskosemasse auf den Fasern haften. Eine auf diese Weise hergestellte endlose, bindemittelhaltige Fasermatte wird von geeigneten Förderbändern durch einen Härtungsofen weitertransportiert. Dort härtet die Matte bei Temperaturen im Bereich von ca. 100 bis 200°C zu einer steifen Matrix aus. Nach dem Härten werden die Dämmstoffmatten in geeigneter Weise konfektioniert.

30 Der überwiegende Anteil der in den Dämmstoffen verwendeten Mineral- oder Glasfasern hat einen Durchmesser im Bereich von 0,5 bis 20 µm und eine Länge im Bereich von 0,5 bis 10 cm.

Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen eignen sich außerdem als
35 Bindemittel für Faservliese.

Als Faservliese seien z. B. Vliese aus Cellulose, Cellulose-acetat, Ester und Ether der Cellulose, Baumwolle, Hanf, tierische Fasern, wie Wolle oder Haare und insbesondere Vliese von synthetischen oder anorganischen Fasern, z.B. Aramid-, Kohlenstoff-, Polyacrylnitril-, Polyester-, Mineral-, PVC- oder Glasfasern genannt.

33

Im Falle der Verwendung als Bindemittel für Faservliese können die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen z. B. folgende Zusatzstoffe enthalten: Silikate, Silikone, borhaltige Verbindungen, Gleitmittel, Benetzungsmittel.

5

Bevorzugt sind Glasfaservliese. Die ungebundenen Faservliese (Rohfaservliese), insbesondere aus Glasfasern, werden durch das erfindungsgemäße Bindemittel gebunden, d.h. verfestigt.

10 Dazu wird das erfindungsgemäße Bindemittel vorzugsweise im Gewichtsverhältnis Faser/Bindemittel (fest) von 10:1 bis 1:1, besonders bevorzugt von 6:1 bis 3:1 auf das Rohfaservlies z.B. durch Beschichten, Imprägnieren, Tränken aufgebracht.

15 Das Bindemittel wird dabei vorzugsweise in Form einer verdünnten wässrigen Zubereitung mit 95 bis 40 Gew.-% Wasser verwendet.

Nach dem Aufbringen des Bindemittels auf das Rohfaservlies erfolgt im allgemeinen eine Trocknung vorzugsweise bei 100 bis 400, 20 insbesondere 130 bis 280°C, ganz besonders bevorzugt 130 bis 230°C über einen Zeitraum von vorzugsweise 10 Sekunden bis 10 Minuten, insbesondere von 10 Sekunden bis 3 Minuten.

Das erhaltene, gebundene Faservlies weist eine hohe Festigkeit im 25 trockenen und nassen Zustand auf. Die erfindungsgemäßen Bindemittel erlauben insbesondere kurze Trocknungszeiten und auch niedrige Trocknungstemperaturen.

Die gebundenen Faservliese, insbesondere Glasfaservliese eignen 30 sich zur Verwendung als bzw. in Dachbahnen, als Trägermaterialien für Tapeten oder als Inliner bzw. Trägermaterial für Fußbodenbeläge z.B. aus PVC.

Bei der Verwendung als Dachbahnen werden die gebundenen Faser- 35 vliese im allgemeinen mit Bitumen beschichtet.

Aus den erfindungsgemäßen wässrigen Zusammensetzungen lassen sich weiterhin geschäumte Platten oder Formkörper herstellen. Dazu wird zunächst das in der Zusammensetzung enthaltene Wasser bei 40 Temperaturen von < 100°C bis zu einem Gehalt von < 20 Gew.-% entfernt. Die so erhaltene viskose Zusammensetzung wird dann bei Temperaturen > 100°C, vorzugsweise bei 120 bis 300°C, verschäumt. Als Treibmittel kann z.B. das in der Mischung noch enthaltene Restwasser und/oder die bei der Härtungsreaktion entstehenden 45 gasförmigen Reaktionsprodukte dienen. Es können jedoch auch handelsübliche Treibmittel zugesetzt werden. Die entstehenden ver-

34

netzten Polymerschäume können beispielsweise zur Wärmedämmung und zur Schallisolierung eingesetzt werden.

Mit den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen lassen sich durch

- 5 Imprägnierung von Papier und anschließende schonende Trocknung nach den bekannten Verfahren sogenannte Laminate, z.B. für dekorative Anwendungen, herstellen. Diese werden in einem zweiten Schritt auf das zu beschichtende Substrat unter Einwirkung von Hitze und Druck auflaminiert, wobei die Bedingungen so gewählt
10 werden, dass es zur Aushärtung des Bindemittels kommt.

Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen können weiterhin zur Herstellung von Schleifpapier und Schleifkörpern nach den üblicherweise mit Phenolharz als Bindemittel durchgeführten Herstellver-
15 fahren verwendet werden. Bei der Herstellung von Schleifpapieren wird auf ein geeignetes Trägerpapier zunächst eine Schicht der erfindungsgemäßen Bindemittel als Grundbinder aufgetragen (zweckmäßigerweise 10 g/m²). In den feuchten Grundbinder wird die gewünschte Menge an Schleifkorn eingestreut. Nach einer Zwischen-
20 trocknung wird eine Deckbinderschicht aufgetragen (z. B. 5 g/m²). Das auf diese Weise beschichtete Papier wird anschließend zur Aushärtung noch 5 Min. lang bei 170 °C getempert.

Über die Zusammensetzung des Polymerisates A1 kann die Härte und
25 Flexibilität der Zusammensetzung auf das gewünschte Niveau eingestellt werden.

Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen sind weiterhin geeignet als formaldehydfreie Kernsandbindemittel zur Herstellung von Guß-
30 formen und Kernen für den Metallguß nach den üblichen Verfahren.

Die nachfolgenden Beispiele erläutern die Erfindung.

Die nichtflüchtigen Anteile wurden in einem Umluft-Trockenschrank
35 bestimmt aus dem Gewichtsverlust einer 1g Probe, die zwei Stunden lang bei 120 °C getrocknet wurde.

Die Viskosität der Zusammensetzungen wurde in einem Rheomat der
40 Fa. Physica bei einer Schergeschwindigkeit von 250 sec⁻¹ gemäß DIN 53019 bei 23 °C bestimmt.

Der K-Wert der Polymere A2 wurde in 1 %iger wässriger Lösung bestimmt.

35

Die Bestimmung der gewichtsmittleren Teilchengröße der erfindungsgemäßen Polymerisate erfolgte nach der Methode der quasi-elastischen Lichtstreuung. Dazu wurden die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen mit einer 2 %igen Natriumlaurylsulfat-Lösung auf 5 einen Feststoffgehalt von 0,01 Gew.-% verdünnt und mittels eines Autosizers 2C der Fa. Malvern vermessen.

Beispiel 1:

10 In einem 4 l Glasgefäß mit Ankerrührer (120 Upm) wurden 510 g Wasser, 960 g einer 50 Gew.-%igen wässrigen Lösung eines Copolymerisates, aufgebaut aus 50 Gewichtsteilen Acrylsäureeinheiten und 50 Gewichtsteilen Maleinsäureeinheiten (pH-Wert 0,8 ; K-Wert = 12), 300g einer 40 Gew-%igen wässrigen Lösung von ethoxylierten Oleylmonoamin (mittlerer Ethoxylierungsgrad = 12) vorgelegt. Bei einer Innentemperatur von 85 °C wurden 5 Gew.-% der Gesamtmenge eines Zulauf 1 und 10 Gew.-% der Gesamtmenge eines Zulauf 2 zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde 10 min bei 85 °C anpolymerisiert. Anschließend wurden bei 85 °C innerhalb von 3h die Restmenge von Zulauf 1 und innerhalb von 3,5h die Restmenge von Zulauf 2 räumlich getrennt kontinuierlich zugeführt. Das so hergestellte Polymerisat enthält 49,8 % nichtflüchtige Anteile und hat einen pH-Wert von 1,6. Die Teilchengröße beträgt 58 nm.

25 Zulauf 1: 400g Styrol
 360g Methylmethacrylat
 40g Acetacetoxyethylmethacrylat
 Zulauf 2:
 200g Wasser
 8g Natriumperoxodisulfat

Beispiel 2:

Vorlage : 1200g Wasser
 35 950g Sokalan PM 10S (Fa. BASF), einer 50%igen Lösung eines Maleinsäurecopolymeren (pH-Wert = 2, K-Wert = 10)
 300g einer 40 Gew.-%igen wässrigen Lösung von ethoxyliertem Oleylmonoamin (mittlerer Ethoxylierungsgrad = 12)
 40 Zulauf 1: 400g Styrol
 360g Methylmethacrylat
 40g Hydroxyethylacrylat
 Zulauf 2:
 200g Wasser
 8g 2,2'-Azobis(2-amidinopropan)dihydrochlorid

45 Fahrweise wie Beispiel 1. Die erhaltene Zusammensetzung wird mit 25 Gew.-%iger wässriger Ammoniak-Lösung auf pH-Wert 4,0 ge-

36

stellt. Sie enthält 39,4% nichtflüchtige Anteile

Beispiel 3:

5 Vorlage : 420g Wasser
 960g der 50 Gew.-%igen wässrigen Copolymerisat-
 lösung aus Beispiel 1
 Zulauf 1: 400g Wasser
 10 300g einer 40 Gew.-%igen wässrigen Lösung von
 ethoxyliertem Oleylmonoamin (mittlerer
 Ethoxylierungsgrad = 12)
 400g Styrol
 400g Methylmethacrylat
 Zulauf 2: 200g Wasser
 15 8g 2,2'-Azobis(2-amidinopropan)dihydrochlorid

Fahrweise wie Beispiel 1. Dabei wurde der Zulauf 1, bei dem es sich um eine Emulsion handelt, ständig mit 100 Upm gerührt.
 Das so hergestellte Polymerisat enthält 45,4% nichtflüchtige An-
 20 teile und hat einen pH-Wert von 1,9. Die Teilchengröße beträgt
 142 nm.

Beispiel 4:

25 Vorlage : 10g Wasser
 960g der 50 Gew.-%igen wässrigen Copolymerisat-
 lösung aus Beispiel 1
 300g einer 40 Gew.-%igen wässrigen Lösung von
 ethoxyliertem Oleylmonoamin (mittlerer
 30 Ethoxylierungsgrad = 12)
 Zulauf 1: 400g Styrol
 360g Methylmethacrylat
 40g Hydroxyethylacrylat
 35 Zulauf 2: 200g Wasser
 8g Natriumperoxodisulfat

Fahrweise wie Beispiel 1.
 Das so hergestellte Polymerisat enthält 59,9% nichtflüchtige An-
 40 teile und einen pH-Wert von 1,5. Die Teilchengröße beträgt 112
 nm.

Beispiel 5:

45 Zu 1000 g der Polymerdispersion aus Beispiel 4 wurde bei Raumtem-
 peratur unter Röhren eine Mischung aus 60 g Triethanolamin und 60
 g Wasser zugegeben.

37

Die so hergestellte Abmischung enthält 58,8 % nichtflüchtige Anteile und hat einen pH-Wert von 3,4.

Beispiel 6:

- 5 Vorlage : 1260g Wasser
 960g der 50 Gew.-%igen wässrigen Copolymerisat-
 lösung aus Beispiel 1
 300g einer 40 Gew.-%igen wässrigen Lösung von
 10 ethoxyliertem Oleylmonoamin (mittlerer
 Ethoxylierungsgrad = 12)
 Zulauf 1: 600g Styrol
 200g Methylmethacrylat
 40g Hydroxyethylacrylat
 15 Zulauf 2: 200g Wasser
 8g 2,2'-Azobis(2-amidinopropan)dihydrochlorid

Fahrweise wie Beispiel 1.

Das so hergestellte Polymerisat enthält 40,3% nichtflüchtige Anteile. Es hat einen pH-Wert von 1,6 und eine Viskosität von 120 mPas. Die Teilchengröße beträgt 75 nm.

Beispiel 7

- 25 Vorlage : 1200g Wasser
 960g der 50 Gew.-%igen wässrigen Copolymerisat-
 lösung aus Beispiel 1
 300g einer 40 Gew.-%igen wässrigen Lösung von
 30 ethoxyliertem Oleylmonoamin (mittlerer
 Ethoxylierungsgrad = 12)
 Zulauf 1: 400g n-Butylacrylat
 76g Styrol
 24g Methacrylsäure
 35 Zulauf 2: 200g Wasser
 8g Natriumperoxodisulfat

Fahrweise wie Beispiel 1.

Das so hergestellte Polymerisat enthält 40,2% nichtflüchtige Anteile, es hat einen pH-Wert von 1,8 und eine Viskosität von 140 mPas. Die Teilchengröße beträgt 64 nm.

Beispiel 8

- 45 Zu 1000 g der Polymerdispersion aus Beispiel 7 wurde bei Raumtemperatur unter Rühren eine Mischung aus 63 g einer 77 Gew.-%igen wässrigen Lösung von ethoxyliertem Diethylentriamin (mittlerer Ethoxylierungsgrad = 4,6) und 50 g Wasser gegeben.

38

Die so hergestellte Abmischung enthält 45,4% nichtflüchtige Anteile, der pH-Wert ist 3,1.

5 Beispiel 9

Vorlage :	790g Wasser 960g einer 50Gew.-%igen Lösung von Polyacrylsäure (pH-Wert = 1,2, K-Wert = 80)
10	200g einer 40 Gew.-%igen wässrigen Lösung von ethoxyliertem Oleylmonoamin (mittlerer Ethoxylierungsgrad = 12)
Zulauf 1:	240g Styrol
15	560g Ethylacrylat Zulauf 2: 200g Wasser 8g 2,2'-Azobis(2-amidinopropan)dihydrochlorid

Fahrweise wie Beispiel 1.

Das so hergestellte Polymerisat enthält 39,3% nichtflüchtige Anteile, hat einen pH-Wert von 2,2 und eine Viskosität von 920 mPas. Die Teilchengröße beträgt 269 nm.

Beispiel 10

25 Vorlage :	300g Wasser 13mg Eisen(II)-sulfat 7g Mercaptoethanol
Zulauf 1:	235g Acrylsäure
30 Zulauf 2:	50g Wasser 12g einer 30 Gew.-%igen wässrigen Wasserstoffperoxidlösung

Bei 60 °C Temperatur wurden Zulauf 1 und Zulauf 2 innerhalb 1,5 Stunden gleichzeitig zudosiert. Nach Zulauf-Ende wurde 1 Stunde bei 60 °C nachgerührt.

Zu der so hergestellten Polymerlösung (K-Wert = 27) wurden

40	880g Wasser 75g einer 40 Gew.-%igen wässrigen Lösung von ethoxylierten Oleylmonoamin (mittlerer Ethoxylierungsgrad = 12)
----	---

45 gegeben. Diese Mischung wurde auf 85 °C aufgeheizt. Anschließend wurden bei einer Innentemperatur von 85 °C 5 Gew.-% der Gesamtmenge eines Zulauf 3 und 10 Gew.-% der Gesamtmenge eines Zulaufs 4 zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde 10 min bei 85 °C anpoly-

39

merisiert. Anschließend wurden bei 85 °C innerhalb von 3h die Restmenge von Zulauf 3 und innerhalb von 3,5h die Restmenge von Zulauf 4 räumlich getrennt kontinuierlich zugeführt.

5	Zulauf 3:	200g Styrol 180g Methylmethacrylat 560g Hydroxyethylacrylat
	Zulauf 4:	200g Wasser
10		4g 2,2'-Azobis(2-amidinopropan)dihydrochlorid

Das so hergestellte Polymerisat enthält 29,4% nichtflüchtige Anteile und hat einen pH-Wert von 1,6.

15 Beispiel 11

20	Vorlage :	520g Wasser 960g der 50 Gew.-%igen wässrigen Copolymerisatlösung aus Beispiel 1
25	Zulauf 1:	300g einer 40 Gew.-%igen wässrigen Lösung von ethoxyliertem Oleylmonoamin (mittlerer Ethoxylierungsgrad = 12) 400g Styrol 384g Ethylacrylat
30	Zulauf 2:	16g Dynasylan MEMO (Lieferant Fa. Hüls, chemische Bezeichnung 3-Methacryloxypropyl-trimethoxysilan) 200g Wasser 8g 2,2'-Azobis(2-amidinopropan)dihydrochlorid
	Fahrweise wie Beispiel 1. Das so hergestellte Polymerisat enthält 48,9% nichtflüchtige Anteile, einen pH-Wert von 1,7.	

35 Vergleichsbeispiel V1 (Zusammensetzung ohne Polymerisat A2)

40	Vorlage :	520g Wasser 300g einer 40 Gew.-%igen wässrigen Lösung von ethoxyliertem Oleylmonoamin (mittlerer Ethoxylierungsgrad = 12)
45	Zulauf 1:	10g 85 Gew.-%iger wässriger Phosphorsäure 400g Styrol 360g Methylmethacrylat 40g Hydroxyethylacrylat
	Zulauf 2:	200g Wasser 8g 2,2'-Azobis(2-amidinopropan)dihydrochlorid

40

Fahrweise wie Beispiel 1.

Das so hergestellte Polymerisat enthält 49,5% nichtflüchtige Anteile, einen pH-Wert von 4,0. Der Versuch hat eine Teilchengröße von 77 nm.

5

Vergleichsbeispiel V2 (Zusammensetzung ohne langketiges Amin)

Vorlage :	580g Wasser
	960g der 50 Gew.-%igen wässrigen Copolymerisatlösung aus Beispiel 1
10 zulauf 1:	400g Styrol
	360g Ethylacrylat
	40g Hydroxyethylacrylat
Zulauf 2:	200g Wasser
	8g 2,2'-Azobis(2-amidinopropan)dihydrochlorid

15

Fahrweise wie Beispiel 1.

Im Verlauf der Polymerisation kam es zu starker Koagulatbildung. Es wurde keine stabile Polymerdispersion erhalten.

20

Vergleichsbeispiel V3 (gemäß US 4,868,016)

Vorlage :	1215g Wasser
	45g einer 50Gew.-%igen Lösung von Polyacrylsäure (pH-Wert = 1,2, K-Wert = 80)
25	75g einer 40 Gew.-%igen wässrigen Lösung von ethoxyliertem Oleylmonoamin (mittlerer Ethoxylierungsgrad = 12)

30 Zulauf 1:

340g Methylmethacrylat
260g Butylacrylat
3g Methacrylsäure

35 Zulauf 2:

200g Wasser
6g Natriumperoxodisulfat

Fahrweise wie Beispiel 1.

Im Verlauf der Polymerisation kam es zu starker Koagulatbildung. Es konnte keine stabile Polymerdispersion hergestellt werden.

40

A) Prüfung als Bindemittel für Naturfasermatten

Bindemittel aus den angegebenen Beispielen werden durch Zugabe von Wasser auf 25% nichtflüchtige Anteile verdünnt.

45

Eine Fasermatte aus einem 1:1 Gemisch von Jute- und Sisalfasern (mittleres Flächengewicht 1200 g/m², Restfeuchtegehalt 7%, Her-

41

steller Braunschweiger Jute- und Flachs Industriebetriebs-GmbH) werden mittels einer Foulard-Walze mit der 25 %igen Bindemittel-flotte imprägniert, so dass bezogen auf das trockene Faserge-wicht, 25 Gew.-% nichtflüchtige Bindemittelanteile aufgebracht 5 werden.

Die imprägnierten Fasermatten (35 x 30cm) werden in einem Umluft-trockenschrank bei 80 °C auf einen Restfeuchtegehalt von 10 %, be-zogen auf trockene Fasern, getrocknet und mit einer hydraulischen 10 Presse bei einer Prüftemperatur von 200 °C und einem Preßdruck von 1,5 N/mm² zwei Minuten verpresst.

Die Biegefesteitigkeit (BF) wird mittels Dreipunkt-Biegeversuch nach 15 DIN 52352, bei verschiedenen Prüftemperaturen (23, 60 und 100 °C) gemessen.

Die Dickenquellung (DQ) wird bestimmt als relative Zunahme der 20 Dicke von 2x2cm großen Stücken der verpressten Fasermatten nach 2h bzw. 24h Lagerung in Wasser bei 23 °C.

Klimabeständigkeit: 3x10cm große Stücke der verpressten Fasermat-ten werden in einem Klimaschrank bei 80 °C und 90 % relativer 25 Feuchte 1 bzw. 7 Tage gelagert. Die Festigkeit und die Abnahme der Festigkeit der Prüfkörper wird dann relativ zueinander mit Noten bewertet (Note 1 = sehr hohe Festigkeit bis Note 5 = sehr geringe Festigkeit)

30

		1	2	3	4	6	V1
Platten-dicke 35	(mm)	1,72	1,45	1,65	1,51	1,50	1,41
Dichte 35	(g/cm ³)	0,68	0,80	0,68	0,78	0,78	0,82
BF 23 °C 35	(N/mm ²)	24	39	31	42	35	42
BF 60 °C 35	(N/mm ²)	18	29	19	32	18	19
BF100 °C 35	(N/mm ²)	12	23	12	19	16	7
DQ 2h 40	(%)	22	21	18	22	23	84
DQ 24h 40	(%)	28	24	24	25	31	100
vor Kli-malag. 40	(Note)	1	1	1-2	1	1	2
Klima-lag. 1d 40	(Note)	1	1	2	1-2	1-2	3
Klima-lag. 7d 40	(Note)	2	1	3	2	2	4-5

45

B) Prüfung als Bindemittel für Korkschnitzel:

In einem Taumelmischer wurden zu 15g Korkschnitzel (Schüttdichte 5 65g/l, mittlere Größe: 2 mm) 2,5 g der 46,5 %igen der Bindemittel-Zusammensetzung aus Beispiel 8 zugegeben. Die mit Bindemittel imprägnierten Korkschnitzel wurden in einer 15 x 15 cm großen Form 3 min bei 190 °C und einem Pressdruck von 1,5 N/mm² zu Platten von 2 mm Dicke verpresst.

10

Die Wasseraufnahme der Platte nach 24 stündiger Lagerung in Wasser betrug 50 %, ihre Dickenquellung 12 %.

15 C) Prüfung als Bindemittel für feinteilige mineralische Materialien sowie für Mineral- und Glasfasern

300 g Quarzsand H34 wurden mit Bindemittel-Zusammensetzung bei Raumtemperatur vermischt (5 Gew.-% Bindemittel trocken bezogen auf Sand). Aus der feuchten Mischung wird ein Prüfkörper 20 (Fischer-Riegel) mit den Abmessungen 17 x 2,3 x 2,3 cm geformt und 2h bei 125 °C ausgehärtet.

Die Biegefestigkeit der so hergestellten Fischerriegel wird im 25 trockenen Zustand bei 23 °C, 60 und 100 °C im Festigkeitsprüfapparat Typ PFG mit der Prüfvorrichtung PBV (Fa. Georg Fischer, Schaffhausen/CH) bestimmt.

Ein weiterer Fischer-Riegel wird eine Stunde in destilliertem 30 Wasser bei 23 °C gelagert. Bestimmt wird die Biegefestigkeit im nassen Zustand bei 23 °C.

	(N/mm ²)	(N/mm ²)	(N/mm ²)	(N/mm ²)
35 7	770	560	390	300
9	930	550	345	250
10	810	640	290	280
11	660	610	620	230

40 D) Prüfung als Beschichtung

Die Zusammensetzungen wurden auf einen nichtflüchtigen Anteil von 45 % verdünnt und mit einer Rakel auf eine Glasplatte aufgetragen, die Schichtdicke des nassen Films betrug 200 µm. Der Film 45 wurde 24 h bei Raumtemperatur getrocknet. Anschließend wurden die Proben im Trockenschrank bei angegebenen Temperaturen und Zeiten ausgehärtet.

43

Die Pendelhärte wurde nach König (DIN 53157) mit einem Pendelhärtegerät Labotron 5852 der Fa. Byk Mallinckrodt GmbH bestimmt.

	Vernetzungszeit in min	Härtungstemperatur 100 °C		Härtungstemperatur 150 °C	
		Pendelhärte in sec	Pendelhärte in sec	Pendelhärte in sec	Pendelhärte in sec
Bei- spiel 4	0	39		39	
	5	39		59	
	10	43		157	
	20	49		192	
Bei- spiel 5	0	25		25	
	5	35		147	
	10	52		155	
	20	84		179	

20

259/hz/iT/bw

25

30

35

40

45

Patentansprüche

1. Thermisch härtbare, wässrige Zusammensetzung, enthaltend mindestens ein Polymerisat (A1), das 0 bis 5 Gew.-% einer α,β -ethylenisch ungesättigten Mono- oder Dicarbonsäure einpolymerisiert enthält und das erhältlich ist durch radikalische Polymerisation in Gegenwart von
 - 10 a) wenigstens einem durch radikalische Polymerisation erhältlichen Polymerisat (A2), das 15 bis 100 Gew.-% einer α,β -ethylenisch ungesättigten Mono- oder Dicarbonsäure einpolymerisiert enthält, und
 - 15 b) wenigstens einem Amin, das mindestens eine lange Kette mit wenigstens sechs Kohlenstoffatomen umfasst,
wobei das Gewichtsverhältnis (auf Feststoffbasis) von Polymerisat (A1) zu Polymerisat (A2) im Bereich von 7:1 bis 1:7 und das Gewichtsverhältnis von Polymerisat (A2) zu Amin mit langer Kette im Bereich von 20:1 zu 2:1 liegt.
2. Zusammensetzung nach Anspruch 1, wobei das Polymerisat (A1) eine α,β -ethylenisch ungesättigte C₃-C₆-Mono- oder Dicarbonsäure, insbesondere Acrylsäure oder Methacrylsäure, einpolymerisiert enthält.
3. Zusammensetzung nach Anspruch 1 oder 2, wobei das Polymerisat (A1) als Hauptmonomer einen Ester der Acrylsäure oder Methacrylsäure mit einem C₁-C₁₂-Alkanol, eine vinylaromatische Verbindung, einen Vinylester einer C₂-C₁₂-Monocarbonsäure oder einen C₁-C₁₂-Alkylvinylether einpolymerisiert enthält.
4. Zusammensetzung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei das Polymerisat (A2) 20 -100 Gew.-%, insbesondere 40 bis 100 Gew.-% der Mono- oder Dicarbonsäure einpolymerisiert enthält.
5. Zusammensetzung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei das Polymerisat (A2) als Mono- oder Dicarbonsäure mindestens eine Verbindung einpolymerisiert enthält, die ausgewählt ist unter Acrylsäure, Methacrylsäure, Crotonsäure, Fumarsäure, Maleinsäure, 2-Methylmaleinsäure und Itaconsäure.
- 45 6. Zusammensetzung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei das Polymerisat (A2) andere ethylenisch ungesättigte Monomere einpolymerisiert enthält, die ausgewählt sind unter

45

5 Estern der (Meth)acrylsäure mit C₁-C₁₂-Monoalkoholen oder -Dialkoholen, vinylaromatischen Verbindungen, Butadien, Vinyl estern von aliphatischen C₂-C₁₂-Monocarbonsäuren, C₁-C₁₂-Alkylvinylethern, (Meth)acrylnitril, (Meth)acrylamid, N-C₁-C₆-Alkyl(meth)acrylamiden und N,N-Di-C₁-C₆-Alkyl(meth)-acrylamiden.

7. Zusammensetzung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei das Amin mit langer Kette ausgewählt ist unter Verbindungen der Formel
 10

 $R^xNR^yR^z$

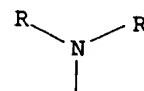
15 worin R^x für C₆-C₂₂-Alkyl, C₆-C₂₂-Alkenyl, Aryl-C₆-C₂₂-Alkyl oder Aryl-C₆-C₂₂-Alkenyl steht, wobei der Alkenylrest 1 bis 3 Doppelbindungen aufweisen kann, R^y und R^z, die gleich oder verschieden sein können, für H, +CH₂CH₂O_nH, wobei n für 1 bis 25 steht, oder C₁-C₄ Alkyl oder C₅-C₇-Cycloalkyl stehen, das gegebenenfalls durch wenigstens 20 eine Hydroxylgruppe substituiert ist, oder die für R^x angegebenen Bedeutungen besitzen oder zusammen für einen 5- bis 7-gliedrigen Ring stehen, der gegebenenfalls wenigstens ein weiteres Heteroatom aufweisen kann, das ausgewählt ist unter O, N und S.

- 25 8. Zusammensetzung nach Anspruch 7, wobei R^x für C₆-C₂₂-Alkyl oder C₆-C₂₂-Alkenyl steht und R^y und R^z, die gleich oder verschieden sind, für H oder +CH₂CH₂O_nH stehen.

- 30 9. Zusammensetzung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, die zusätzlich mindestens ein Alkanolamin mit wenigstens zwei Hydroxylgruppen enthält.

10. Zusammensetzung nach Anspruch 9, wobei das Alkanolamin ausgewählt ist unter Diethanolamin, Triethanolamin und wasserlöslichen, linearen oder verzweigten aliphatischen Verbindungen, die pro Molekül wenigstens zwei funktionelle Aminogruppen vom Typ (a) oder vom Typ (b)

40



(a)



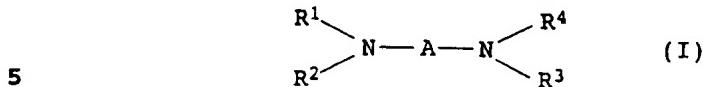
(b)

45

worin R für Hydroxyalkyl steht und R' für Alkyl steht, enthalten.

46

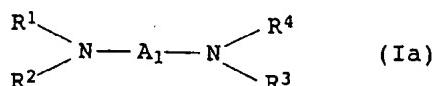
11. Zusammensetzung nach Anspruch 10, wobei man als Alkanolamin mindestens eine Verbindung der Formel I



worin

- 10 A für C₂-C₁₈-Alkylen steht, das gegebenenfalls substituiert ist durch ein oder mehrere Gruppen, die unabhängig von einander ausgewählt sind unter Alkyl, Hydroxyalkyl, Cycloalkyl, OH und NR⁶R⁷, wobei R⁶ und R⁷ unabhängig von einander für H, Hydroxyalkyl oder Alkyl stehen, und das gegebenenfalls unterbrochen ist durch ein oder mehrere Sauerstoffatome und/oder NR⁵-Gruppen, wobei R⁵ für H, Hydroxyalkyl, (CH₂)_nNR⁶R⁷, wobei n für 2 bis 5 steht und R⁶ und R⁷ die oben angegebenen Bedeutungen besitzen, oder Alkyl, das seinerseits durch ein oder mehrere NR⁵-Gruppen, wobei R⁵ die oben angegebenen Bedeutungen besitzt, unterbrochen und/oder durch ein oder mehrere NR⁶R⁷-Gruppen substituiert sein kann, wobei R⁶ und R⁷ die oben angegebenen Bedeutungen besitzen, steht, und R¹, R² und R³ und R⁴ unabhängig voneinander für H, Hydroxyalkyl, Alkyl oder Cycloalkyl stehen, einsetzt.

- 25 12. Zusammensetzung nach Anspruch 11, wobei das Alkanolamin ausgewählt ist unter mindestens einer Verbindung der Formel Ia:

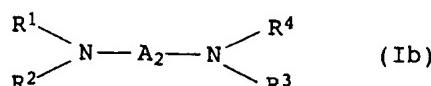


30

worin

- 35 A₁ für C₂-C₁₂-Alkylen steht, das gegebenenfalls durch mindestens eine Alkylgruppe und/oder mindestens eine NR⁶R⁷-Gruppe substituiert ist, wobei R⁶ und R⁷ unabhängig voneinander für Alkyl oder Hydroxyalkyl stehen und R¹, R², R³ und R⁴ unabhängig voneinander für Hydroxyalkyl oder H stehen oder einer der Reste R¹ und R² und/oder einer der Reste R³ und R⁴ für Alkyl oder Cycloalkyl steht.

- 40 13. Zusammensetzung nach Anspruch 11, wobei das Alkanolamin ausgewählt ist unter mindestens einer Verbindung der Formel I b:



45

worin

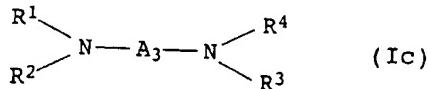
47

A₂ für C₂-C₈-Alkylen steht, das durch mindestens eine NR⁵-Gruppe unterbrochen ist, wobei R⁵ (oder die Reste R⁵ unabhängig voneinander) für Hydroxyalkyl oder Alkyl steht (stehen) und

5 R¹, R², R³ und R⁴ unabhängig voneinander für Hydroxyalkyl oder H stehen.

14. Zusammensetzung nach Anspruch 11, wobei das Alkanolamin ausgewählt ist unter mindestens einer Verbindung der Formel Ic:

10



15 worin

A₃ für C₂-C₈-Alkylen steht, das durch mindestens eine NR⁵-Gruppe unterbrochen ist, wobei R⁵ für H, Hydroxyalkyl oder CH₂CH₂NR⁶R⁷ steht,

20 R¹, R², R³ und R⁴ unabhängig voneinander für Alkyl stehen, das gegebenenfalls durch mindestens eine NR⁵-Gruppe unterbrochen und/oder durch mindestens eine NR⁶R⁷-Gruppe substituiert ist,

R⁵ für H, Hydroxyalkyl oder -R⁸NR⁶R⁷ steht,

25 R⁶ und R⁷ unabhängig voneinander für H, Hydroxyalkyl oder -R⁸NR⁶R⁷ stehen und

R⁸ für einen Ethylen- oder Propylenrest steht, wobei (durchschnittlich) wenigstens 30% der N-Atome eine Hydroxyalkylgruppe tragen.

30 15. Zusammensetzung nach Anspruch 14, wobei es sich bei dem Alkanolamin um ein Umsetzungsprodukt eines Polyethylenimins mit Ethylenoxid handelt.

16. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 9 bis 15, wobei es sich bei der Hydroxyalkylgruppe des Alkanolamins in den obigen Definitionen um eine Hydroxypropyl- oder Hydroxyethylgruppe handelt.

40 17. Zusammensetzung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei das Gewichtsverhältnis von Polymerisat (A2) zu Alkanolamin im Bereich von 100:1 bis 1:1 liegt.

45 18. Zusammensetzung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, die zusätzlich einen Reaktionsbeschleuniger enthält.

48

19. Bindemittel, umfassend eine Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 18.
20. Formkörper, erhältlich durch Imprägnieren eines Substrates mit einer Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 18 bzw. einem Bindemittel nach Anspruch 19 und Aushärten des imprägnierten Substrats.
21. Formkörper nach Anspruch 20, wobei es sich um Platten oder Formteile aus feinteiligen Materialien, insbesondere Spanplatten und Faserplatten, Autoinnenverkleidungen, Dämmstoffe oder Faservliese handelt.
22. Verwendung einer thermisch härtbaren, wässrigen Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 18 als Bindemittel für Formkörper aus feinteiligen Materialien, insbesondere aus Fasern, Spänen oder Schnitzeln.

20

25

30

35

40

45

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 98/04257

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 6	C08K5/17	C09D5/02	C08F2/44	C08L57/04	D04H1/64
	C08F220/18				

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 6 C08K C08F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, X	WO 97 45461 A (BASF AG) 4 December 1997 see claims 1-11 ---	1,2,6, 9-16
P, X	WO 97 31059 A (BASF AG) 28 August 1997 see claims 1,10,13,16,17 ---	1-20
A	EP 0 486 374 A (RHONE-POULENC) 20 May 1992 see page 2, line 26 - line 34; claims 1-3 ---	1-4,7
A	EP 0 475 166 A (BASF AG) 18 March 1992 see page 3, line 37 - line 45; claim 1 ---	1,7,20, 21
A	EP 0 735 061 A (BASF AG) 2 October 1996 see claims 1,5,6 -----	1,7,20, 21

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
30 November 1998	10/12/1998
Name and mailing address of the ISA	Authorized officer

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.
Fax: (+31-70) 340-3016

Engel, S

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No	
PCT/EP 98/04257	

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
WO 9745461 A	04-12-1997	DE AU	19621573 A 3092997 A	04-12-1997 05-01-1998
WO 9731059 A	28-08-1997	DE AU	19606393 A 1874597 A	28-08-1997 10-09-1997
EP 486374 A	20-05-1992	FR AT DE DE ES US	2669343 A 121434 T 69109059 D 69109059 T 2073707 T 5331042 A	22-05-1992 15-05-1995 24-05-1995 21-12-1995 16-08-1995 19-07-1994
EP 475166 A	18-03-1992	DE AT CA DE DK JP US	4029095 A 114146 T 2050404 A 59103535 D 475166 T 4234438 A 5122559 A	19-03-1992 15-12-1994 14-03-1992 22-12-1994 30-01-1995 24-08-1992 16-06-1992
EP 735061 A	02-10-1996	DE AU CA DE JP	19511130 A 4828696 A 2172577 A 59600081 D 8269277 A	02-10-1996 10-10-1996 28-09-1996 26-02-1998 15-10-1996

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Int. nationales Aktenzeichen
PCT/EP 98/04257

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES	IPK 6	C08K5/17	C09D5/02	C08F2/44	C08L57/04	D04H1/64
		C08F220/18				

Nach der internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprässtoff (Klassifikationssystem und Klassifikationsymbole):
IPK 6 C08K C08F

Recherchierte aber nicht zum Mindestprässtoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
P, X	WO 97 45461 A (BASF AG) 4. Dezember 1997 siehe Ansprüche 1-11 ---	1, 2, 6, 9-16
P, X	WO 97 31059 A (BASF AG) 28. August 1997 siehe Ansprüche 1, 10, 13, 16, 17 ---	1-20
A	EP 0 486 374 A (RHONE-POULENC) 20. Mai 1992 siehe Seite 2, Zeile 26 - Zeile 34; Ansprüche 1-3 ---	1-4, 7
A	EP 0 475 166 A (BASF AG) 18. März 1992 siehe Seite 3, Zeile 37 - Zeile 45; Anspruch 1 ---	1, 7, 20, 21 -/-

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen:

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung,

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfindender Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfindender Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann nahelegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

30. November 1998

10/12/1998

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Engel, S

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Int. Jonales Aktenzeichen
PCT/EP 98/04257

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP 0 735 061 A (BASF AG) 2. Oktober 1996 siehe Ansprüche 1,5,6 -----	1,7,20, 21

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 98/04257

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung		Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 9745461 A	04-12-1997	DE AU	19621573 A 3092997 A	04-12-1997 05-01-1998
WO 9731059 A	28-08-1997	DE AU	19606393 A 1874597 A	28-08-1997 10-09-1997
EP 486374 A	20-05-1992	FR AT DE DE ES US	2669343 A 121434 T 69109059 D 69109059 T 2073707 T 5331042 A	22-05-1992 15-05-1995 24-05-1995 21-12-1995 16-08-1995 19-07-1994
EP 475166 A	18-03-1992	DE AT CA DE DK JP US	4029095 A 114146 T 2050404 A 59103535 D 475166 T 4234438 A 5122559 A	19-03-1992 15-12-1994 14-03-1992 22-12-1994 30-01-1995 24-08-1992 16-06-1992
EP 735061 A	02-10-1996	DE AU CA DE JP	19511130 A 4828696 A 2172577 A 59600081 D 8269277 A	02-10-1996 10-10-1996 28-09-1996 26-02-1998 15-10-1996